

SÉRIE A, N° 3629

N° D'ORDRE :

4501

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SIMONE BESNARD

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DE LA HAUTE PURETÉ DU FER SUR SON
APTITUDE AU CHARGEMENT EN PROTONS (HYDRO-
GÈNE CATHODIQUE) ET SUR SA FRAGILITÉ A
BASSE TEMPÉRATURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 mars 1961 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
WYART.....	} <i>Examineurs.</i>
BÉNARD.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

SÉRIE A, N° 3629

N° D'ORDRE :

4501

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SIMONE BESNARD

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DE LA HAUTE PURETÉ DU FER SUR SON
APTITUDE AU CHARGEMENT EN PROTONS (HYDRO-
GÈNE CATHODIQUE) ET SUR SA FRAGILITÉ A
BASSE TEMPÉRATURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 mars 1961 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
WYART.....	} <i>Examineurs.</i>
BÉNARD.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
DE BRUGLIE	T	Théories physiques.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	JUNG	T	Pétrographie.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
GRASSI	T	Évolution des êtres organisés.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la Géométrie.	PRUVOST	T	Géologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	AMIEL	T	Chimie des solides.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	HOCART	T	Minéralogie et cristallographie.
TESSIER	T	Zoologie.	J.-P. MATHEU	T	Recherches physiques.
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).	COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du globe.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRÉLOT	T	Calcul différentiel.
DRACH	T	Zoologie.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
EPHROSSI	T	Génétique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
ARNULF	T	Optique appliquée.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
MORAND	T	Physique Enseignement.	CHADEFAUD	T	Botanique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie.
FORTIER	T	Mécan. expérimentale des fluides.	SALEM	T	Mathématiques générales.
DANJON	T	Astronomie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Physique maritime.	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
GALLIEN	T	Embryologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
EDHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
THÉLLIER	T	Physique du globe.	ROCH	T	Géologie.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.			
QUELET	T	Chimie organique.			

PROFESSEURS (suite)

LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	BRICARD	Météorologie.
RIZET	T	Génétique (Orsay).	M ^{me} ALBE-FESSARD	Psychophysiologie.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	FRIEDEL	Physique des solides (Orsay).
M ^{me} TONNELAT ...	T	Relativité.	M. JULIA	Chimie organ. structurale.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).	MAGAT	Physico-chimie des rayonnements.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.	M ^{lle} QUINTIN	T Électrochimie.
BRUSSET		Chimie minérale.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay).
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	DE POSSEL	T Analyse numérique.
M ^{me} HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.).	CHARLOT	T Chimie analytique.
PIAUX		Chimie (S.P.C.N.).	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.	LEMÉE	T Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
LEDERER	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agteg.).	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	JEAN	Physique (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	MATTLER	T Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	L. MICHEL	Physique théor. (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	BERGERARD	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	BERTIN	Électronique (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et mécanique physique.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.	FRANC	Biol. animale (P.C.B.).
BROSSEL	T	Physique atomique.	SCINELL	Botanique tropicale (Orsay).
BUSER		Biologie animale (P.C.B.).	STOLKOWSKI	Biol. animale (P.C.B.).
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
GASTAING	T	Physique (Orsay).	BAUDOUIN	Biologie.
CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.	BEAUMONT	Biologie animale.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
PULLMANN		Chimie théorique.	DURAND-DELGA	Géologie.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay)
TONNELAT		Biologie physico-chim.	HELLER	Physiologie végétale.
VILLE	T	Économétrie.	TORTRAT	Calcul des probabilités.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
DODE	T	Chimie (Orsay).	MAGNAN	Physique (P.C.B.).
FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (Orsay).	M ^{me} FOURCROY ...	Biol. végétale (S.P.C.N.).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	M ^{me} FOURES-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	M ^{lle} VEIL	T Physiologie générale.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	LWOFF	T Microbiologie.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale.
DÉNY	T	Mathématiques générales (Orsay).	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD		Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		

Secrétaire Général R. POULLAIN



A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. CHAUDRON

Témoignage de profonde gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Que M. Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry, trouve ici l'expression de notre respectueuse et profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu nous porter en dirigeant nos recherches et en nous apportant l'appui constant de ses conseils.

Je prie M. Léon Moreau, Directeur-Adjoint du Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry, qui a toujours facilité notre travail, de croire en toute notre reconnaissance.

M. Jean Talbot, Chef de Service au Laboratoire de Vitry, a été constamment notre guide. Il nous a enseigné le travail de laboratoire et nous a fait bénéficier de sa grande expérience. Je tiens à l'en remercier bien vivement.

Je suis heureuse d'exprimer ma gratitude à MM. Albert et Montuelle qui nous ont initiée à certaines techniques particulières.

Je remercie tous mes camarades et, en particulier, MM. Messenger, Dimitrov et Dabosi avec qui nous avons plus spécialement collaboré.

Je prie Mme Grégoire, Mlle Terrasson et Mlle Massiot d'accepter mes remerciements pour l'aide efficace qu'elles m'ont généreusement apportée.

INFLUENCE DE LA HAUTE PURETÉ DU FER SUR SON APTITUDE AU CHARGEMENT EN PROTONS (HYDROGÈNE CATHODIQUE) ET SUR SA FRAGILITÉ A BASSE TEMPÉRATURE (*)

Par SIMONE BESNARD

INTRODUCTION

Le rôle particulier des traces ultimes d'impuretés dans les propriétés des métaux a été mis en évidence au cours de ces dernières années. Ainsi, les métaux purifiés par zone fondue se sont révélés avoir des propriétés nouvelles par rapport aux métaux les plus purs préparés jusque-là, en particulier en ce qui concerne la recristallisation, l'aptitude à la polygonisation, la solubilité de l'oxygène.

Notre travail fait suite à un ensemble de recherches effectuées au Laboratoire de Vitry sur l'hydrogène dans le fer. Le fait d'avoir à notre disposition une gamme de pureté de fer nous a permis d'étudier l'influence de la pureté du métal sur son aptitude au chargement en protons.

Les travaux antérieurs avaient indiqué un rôle des défauts du métal sur son aptitude au chargement en protons. Augmenter la pureté du fer signifie diminuer le nombre des atomes étrangers mais aussi le nombre des défauts. On pouvait donc penser que l'utilisation du fer de zone fondue allait permettre de préciser l'importance de ces défauts dans la pénétration de l'hydrogène. L'étude d'échantillons polygonisés

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 21 mars 1961 devant la Commission d'examen.

devait également pouvoir mettre en évidence l'influence de l'état structural du fer sur son aptitude au chargement. En effet, une des conséquences de la théorie des dislocations a été de donner le schéma de formation de la structure polygonisée. Les dislocations réparties dans toute la masse des cristaux de façon quelconque se trouvent, par traitement de polygonisation, rassemblées en parois suivant un état d'énergie moindre, thermodynamiquement plus stable. Il était donc intéressant d'étudier le chargement en protons du fer chimiquement et physiquement le plus parfait que l'on connaisse actuellement.

On sait que l'addition de certains éléments au bain de chargement modifie les propriétés du fer chargé en hydrogène cathodique. Dans une seconde partie de notre travail nous avons étudié l'influence de différents éléments ajoutés à l'état de traces dans l'électrolyte et nous avons cherché à voir s'ils agissaient comme de simples catalyseurs du chargement en protons ou s'ils avaient une action directe sur le métal.

A cet effet, nous avons utilisé différentes techniques : examen par microscopie optique et électronique qui permet l'observation directe des modifications physiques qui se produisent dans le métal au cours du chargement, étude des propriétés mécaniques qui montre les conséquences de ces modifications sur le comportement du métal vis-à-vis des sollicitations en tension, utilisation de radioisotopes destinée à étudier la pénétration de l'élément dans le fer par mesure directe de l'activité, analyse chimique utilisant la technique des entraîneurs et étude autoradiographique permettant de localiser avec précision les points de plus grande concentration en élément marqué. Enfin, la microsonde électronique devait permettre la détection directe sur l'échantillon de la présence intergranulaire de l'élément naturel.

Le chargement en hydrogène cathodique, que nous avons utilisé, s'est révélé un réactif d'attaque sensible des défauts du métal et nous a permis d'interpréter l'apparition d'une fragilité du fer à basse température directement liée à la pureté du métal et aux conditions de recuit.

Nous avons divisé notre travail en trois parties :

I. — Influence de la pureté et de l'état structural du fer sur son aptitude au chargement en protons.

II. — Contribution à l'étude du chargement en protons du fer pur en présence de certaines additions.

III. — Influence de la pureté du fer sur sa fragilité à basse température.

CHAPITRE PREMIER

Influence de la pureté et de l'état structural du fer sur son aptitude au chargement en hydrogène cathodique.

Dans une première partie de notre travail, nous avons comparé l'aptitude au chargement en protons des fers de différentes puretés. Les chargements ont été effectués par électrolyse. Cette méthode, déjà utilisée dans notre Laboratoire ⁽¹⁾, permet d'introduire de très grandes quantités d'hydrogène dans le fer. On peut ainsi mettre en évidence les variations, même relativement faibles, d'aptitude au chargement que l'on pouvait s'attendre à trouver entre les différents échantillons de fer, d'une part, ou bien, pour un fer donné, entre les échantillons présentant un état structural différent.

I. — Technique de chargement.

On déduit, du fait que la concentration en hydrogène d'un échantillon est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'hydrogène dans la phase gazeuse, que c'est l'hydrogène atomique qui pénètre dans le fer. L'électrolyse d'une solution acide qui produit directement à la cathode de l'hydrogène à l'état protons constitue donc une méthode qui permet d'introduire des quantités importantes de gaz dans le fer ⁽²⁾.

Dans son travail de thèse, Duflot a étudié systématiquement les conditions dans lesquelles l'aptitude au chargement en hydrogène cathodique du fer est la plus grande ⁽³⁾. En particulier, il a montré que l'état de surface est un facteur très important. Afin d'éviter la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire qui diminuerait l'absorption d'hydrogène, l'état de surface de l'échantillon à charger doit être très soigné et exempt des aspérités dues à un polissage mécanique. L'échantillon à charger est donc poli électrolytiquement au bain de Jacquet.

Rappelons les conditions du polissage : le bain a la composition suivante : 95 p. 100 acide acétique, 5 p. 100 acide perchlorique. Il doit être refroidi extérieurement par de la glace. La tension utilisée est de

⁽¹⁾ J. TALBOT, Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, 1953, **50**, 817.

⁽²⁾ G. SUTRA et E. DARMOIS, *C. R.*, 1948, **226**, 177.

⁽³⁾ J. DUFLLOT, *Thèse Paris*, 1951, Publ. Scient. Techn. Aéronautique, n° 265, 1952 ; *Rev. Mét.*, 1952, 35.

38 à 40 V. L'échantillon à polir est placé à l'anode. La cathode est en acier inoxydable.

Cette méthode de polissage permet donc d'obtenir un état de surface bien défini et, par suite, d'assurer la reproductibilité des résultats.

Les conditions du chargement sont les suivantes :

L'échantillon de fer est placé, après polissage électrolytique à la cathode d'une cellule électrolytique dont l'anode est une feuille de plomb et l'électrolyte de l'acide sulfurique 10 N. La densité de courant est 10 A/dm². L'électrolyse provoquant un échauffement du bain et une élévation de température étant favorable au départ de l'hydrogène et non à son absorption, nous avons été amenée à refroidir la solution par une circulation de saumure dans la double paroi du bac de chargement. La température est ainsi maintenue aux environs de — 15° C. L'électrolyse dure 7 heures. Dans ces conditions, la saturation en hydrogène est atteinte pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur.

II. — Désorption et dosage de l'hydrogène.

L'hydrogène introduit dans le fer par chargement cathodique se résorbe spontanément à la température ambiante, ainsi qu'on s'en rend compte en plaçant, après chargement, un échantillon dans une éprouvette pleine de mercure. Toutefois, le dosage de l'hydrogène nécessite une extraction rapide et, sinon totale du gaz, du moins suffisante pour donner l'ordre de grandeur de la quantité de gaz introduit.

Rappelons brièvement les méthodes usuelles de dosage de l'hydrogène.

Elles se divisent en deux groupes : les méthodes de dosage dans l'état solide et celles de fusion dans le vide.

Le dégazage à 110° C pendant 24 heures dans une éprouvette de mercure n'est plus suivi d'un départ appréciable de gaz même après un séjour de plusieurs semaines à cette température.

Après dégazage à 110° C, un dégazage sous vide à 800° C permet de recueillir une quantité d'hydrogène de l'ordre de 4 à 5 p. 100 de la quantité extraite à 110° C.

Le dosage par fusion sous vide présente l'avantage de recueillir tout l'hydrogène introduit par chargement cathodique y compris celui qui est réparti à l'état moléculaire dans les défauts du métal. Par fusion directe dans un creuset de graphite l'hydrogène du métal ne représente qu'une portion des gaz recueillis qui contiennent en particulier l'oxyde de carbone venant de la réduction des oxydes. La fusion dans l'étain constitue un procédé de dosage plus commode au point de vue expérimental parce que mis en œuvre à plus basse température. On utilise la propriété du fer et de l'étain de former un eutectique à 49 p. 100 de fer fondant à 1100° C. Une éprouvette dégazée à 800° C sous vide, puis

soumise à la fusion à l'étain, fournit, dans ce dernier stade, une quantité de gaz de l'ordre de 15 p. 100 du total.

La méthode de fusion est la seule qui puisse donner tout l'hydrogène présent dans le métal, particulièrement après un chargement qui provoque l'apparition en surface de nombreuses cloques, les autres méthodes, basées sur la diffusion accélérée soit sous l'action de la chaleur soit sous l'action de bombardement ionique (méthode Chaudron-Moreau) ⁽⁴⁾ ne peuvent donner l'hydrogène recombiné dans les défauts du métal. Toutefois, par extraction à 110° C, on retire la majeure partie de l'hydrogène introduit en sursaturation dans le fer. Cette méthode rapide et commode donne en général plus de 80 p. 100 du gaz introduit.

Le gaz est recueilli dans une éprouvette de mercure, on mesure son volume sur la cuve à mercure après transfert en éprouvette graduée. Cela nécessite donc un volume de gaz de l'ordre du centimètre cube. Or, nous avons été amenées à travailler sur des quantités beaucoup plus faibles, de l'ordre du dixième de centimètre cube. En effet, nous ne disposions pas de quantités très importantes de fer de zone fondue et nous voulions utiliser des éprouvettes de petites dimensions. Nous avons donc été conduites à mettre au point un microdoseur d'hydrogène dont le principe est le suivant :

Microdoseur d'hydrogène. — L'échantillon est dégazé sous vide par chauffage haute fréquence vers 900° C. L'hydrogène dégagé est refoulé dans un volume déterminé par une pompe à vapeur de mercure. On mesure la pression de ce gaz à volume constant. Un étalonnage préalable de l'appareil permet de déduire de la mesure de la pression, le volume de gaz contenu dans l'éprouvette dont on connaît le poids.

La figure 1 montre le schéma de l'installation. Le tube laboratoire est en quartz transparent. Il contient un creuset également en quartz. On dégaze le tube en chauffant tout d'abord au chalumeau, puis par couplage haute fréquence avec un échantillon de fer que l'on amène ensuite à l'aide d'un aimant dans l'appendice P plongeant dans l'azote liquide. La vanne V étant remontée, on introduit l'échantillon par la colonne barométrique A. A la sortie de cet ascenseur à mercure, le morceau de fer est amené dans le creuset C à l'aide de l'aimant. On chauffe pendant 1/2 heure. Le piège à azote liquide permet de retenir les gaz condensables que pourrait contenir l'échantillon. On ferme le robinet R, on mesure la pression à la jauge de MacLeod, on abaisse la vanne V, l'hydrogène pénètre dans la jauge, l'équilibre s'établit en quelques secondes; on mesure à nouveau la pression et la différence des deux lectures reportée sur la courbe d'étalonnage permet de déduire la quantité de gaz contenue dans l'éprouvette. Deux mesures sont faites

(4) L. MOREAU, *Thèse Lille*, 1938.

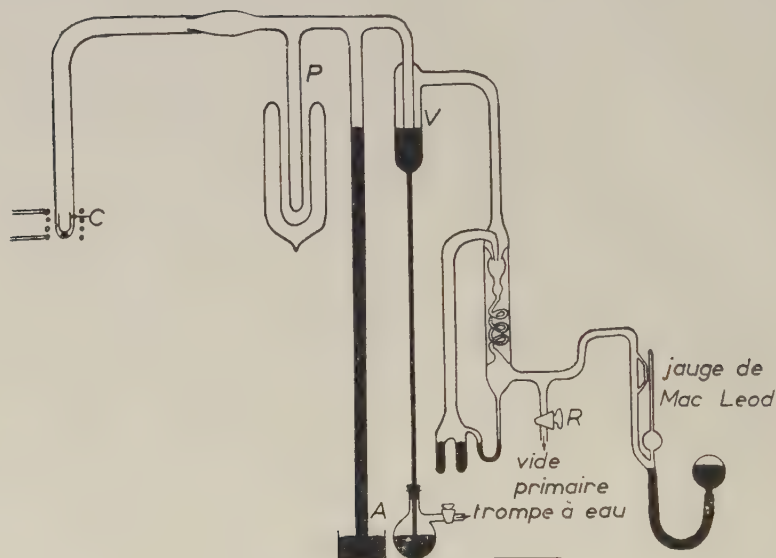


Fig. 1. — Microdoseur d'hydrogène.

successivement : un essai à blanc sur métal non chargé et le dosage proprement dit sur le même métal chargé. On retranche de la quantité dosée la valeur de l'essai à blanc. Notons que celle-ci est pratiquement nulle pour le fer de zone fondue.

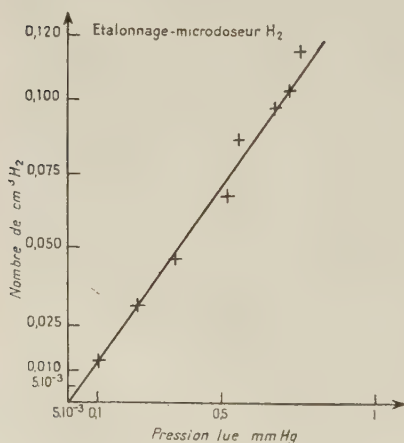


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage du microdoseur d'hydrogène donnant la valeur de la pression lue à la jauge de MacLeod en fonction de la quantité d'hydrogène introduite dans l'appareil.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé en introduisant des quantités connues de gaz. On lit sur la jauge de MacLeod la valeur de la pression qui correspond à la quantité connue de gaz introduit et on trace la courbe donnant la quantité de gaz en fonction de la lecture faite à la jauge (fig. 2).

Sensibilité. — La sensibilité est déterminée par la différence de pression lisible sur la courbe. Elle est de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, quantité facilement mesurable à la

jauge de MacLeod. Cela correspond à $0,5 \cdot 10^{-3}$ cm³ d'hydrogène, soit $0,5 \cdot 10^{-3} / 11\ 000$ g d'hydrogène. Les échantillons de fer ont 0,2 g. La teneur en hydrogène correspondante est donc $2 \cdot 10^{-6}$ p. 100 soit $2 \cdot 10^{-2}$ p. p. m. Les teneurs habituellement mesurées sont de l'ordre de 2 cm³ aux 100 g de fer, soit environ 2 p. p. m. La sensibilité est donc de $2 \cdot 10^{-2}$ p. p. m. pour une teneur de 2 p. p. m. d'hydrogène.

Limite de détection. — Le plus petit écart lisible sur la jauge par rapport au vide limite, qui est la tension de vapeur de mercure, est $0,5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Supposons que la courbe donnant la quantité d'hydrogène en fonction de la pression lue soit de la forme : $10\ q = p$ la quantité d'hydrogène q étant exprimée en centimètres cubes, la pression lue p étant en mm Hg, pour $p = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $q = 0,5 \cdot 10^{-4}$ cm³, soit $2 \cdot 10^{-3}$ p. p. m.

En réalité, la courbe est de la forme $10\ q = mp$, m étant un coefficient supérieur à 1. La valeur de q a donc été calculée par excès. Une approximation par excès de la limite de détection est donc de $2 \cdot 10^{-3}$ p. p. m.

III. — Chargement des fers de différentes puretés.

Nous avons à notre disposition, au laboratoire, trois nuances de fer :

— le fer Armco, fer pur industriel dont une analyse des éléments essentiels est donnée dans le tableau I ;

— le fer électrolytique ⁽⁵⁾ qui contient encore un peu de nickel et une vingtaine de parties par million de carbone et d'oxygène (tableau II) ;

— le fer de zone fondue ⁽⁶⁾ (tableau III) qui ne contient plus qu'une dizaine de parties par million de carbone, tous les autres éléments ayant été amenés à une teneur inférieure à la partie par million (10^{-6}).

TABLEAU I
Analyse du fer Armco en 10^{-6} .

C	Si	S	P	Mn	Ni	Cu
250	500	260	70	250	220	1 000

⁽⁵⁾ J. TALBOT, *Thèse Paris*, 1955.

⁽⁶⁾ J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1957, 244, 1577.

TABLEAU II
Analyse du fer électrolytique en 10^{-6} .

C	O	S	P	Mn	Ni	Cu
20	20	9	1	0,25	100	4,5

TABLEAU III
Analyse du fer de zone fondue en 10^{-6} .

C	O	S	P	Mn	Ni	Cu
7	2	0,2	0,01	0,5	0,5	1,5

Les différents fers ont été laminés et mis en forme, puis recuits au moins 24 heures sous courant d'hydrogène pur et sec à 850° C. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les quantités d'hydrogène absorbé par les éprouvettes de fer Armco ont été dosées par dégazage à 110° C et la mesure du volume faite sur la cuve à mercure. Pour le dosage de l'hydrogène dans les éprouvettes de fer de zone fondue, nous avons utilisé le microdoseur. Le fer électrolytique absorbant une quantité de gaz intermédiaire entre celles absorbées par le fer Armco et par le fer de zone fondue, nous avons pu comparer les deux méthodes d'analyse en effectuant parallèlement des dosages sur des échantillons analogues par les deux techniques. Nous retrouvons les résultats signalés par Dufлот, c'est-à-dire un écart de 5 p. 100 environ.

Le dosage de l'hydrogène sur la cuve à mercure est fait en utilisant des éprouvettes rectangulaires. Elles ont 0,5 mm d'épaisseur et pèsent environ 4 g. Pour le dosage au microdoseur, on utilise des échantillons du type éprouvettes de traction. Elles ont 0,2 mm d'épaisseur et pèsent 0,2 g.

Les mesures faites au microdoseur sur le fer électrolytique et le fer de zone fondue ont toujours présenté une bonne reproductibilité. Ceci est dû à l'homogénéité de ces métaux et justifie l'utilisation de faibles prises d'essai.

Nous avons obtenu les résultats suivants : le fer Armco absorbe 50 cm³ pour 100 g de fer, le fer électrolytique 10 à 40 et le fer de zone fondue 5 cm³/100 g. Ces résultats représentent les valeurs moyennes obtenues sur un grand nombre d'expériences.

On voit que la quantité d'hydrogène absorbé diminue quand augmente la pureté du fer (7). Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par Talbot (5) sur des échantillons de fer électrolytique dans lesquels on introduit du carbone ou de l'oxygène. L'aptitude au chargement est augmentée. Un recuit dans l'hydrogène, qui élimine les additions, redonne au fer son aptitude initiale au chargement.

IV. — Influence de l'état structural sur l'aptitude du fer au chargement en hydrogène cathodique.

Rappelons les principaux résultats obtenus par Duflot avec le fer Armco : le rôle de la structure est complexe mais il semble bien que les défauts jouent un rôle très important. Ainsi, il a été possible de mettre en évidence :

- le rôle de la grosseur du grain : dans une même éprouvette les zones à gros grains se chargent moins que les zones à petits grains ;
- le rôle du frittage : une éprouvette obtenue par frittage se charge d'autant moins bien qu'elle a été frittée à plus haute température ;
- l'action de l'effet Piobert : dans les zones où se produit l'effet Piobert, la pénétration de l'hydrogène est diminuée d'environ 50 p. 100 et le cloquage est réduit alors qu'il reste important dans les zones qui ne sont pas affectées par le passage de l'onde de Piobert.

Dans le cadre de notre étude du fer de haute pureté, nous avons étudié l'influence de différents facteurs qui modifient l'état structural de ce métal.

1° Influence de la température de recuit sur l'aptitude au chargement. — Nous avons chargé en hydrogène, dans les mêmes conditions, des échantillons de fer de zone fondue écrouis de 95 p. 100 et recuits pendant le même temps à des températures croissantes. On constate que la quantité d'hydrogène absorbé décroît quand augmente la température de recuit. Parallèlement, l'aspect macrographique des éprouvettes chargées évolue avec la température de recuit. Après un recuit à relativement basse température où le fer est déjà complètement recristallisé, la surface de l'échantillon est recouverte de soufflures. Après un recuit vers 600° C le chargement en hydrogène ne produit pratiquement pas de soufflures.

Cette fois encore, le chargement en protons met en évidence une modification de la structure du métal qui se perfectionne au fur et à mesure que, la température de recuit augmentant, les défauts produits par l'écrouissage sont éliminés.

(7) S. BESNARD et J. TALBOT, *C. R.*, 1957, **244**, 1193.

2° Influence d'un perfectionnement du réseau produit par polygonisation. — Nous avons vu l'effet des traitements thermiques sur l'aptitude au chargement en hydrogène du fer et nous avons été amenés à envisager l'influence des défauts sur cette aptitude au chargement. Les recuits ont pour effet d'éliminer les tensions contenues dans le métal et de diminuer le nombre de dislocations. Cependant, un métal recuit contient encore environ 10^8 dislocations par centimètre carré et les défauts linéaires sont répartis au hasard dans les cristaux. Si, comme nous le pensons, les dislocations ont un rôle déterminant sur l'aptitude au chargement, il doit être possible de diminuer la quantité d'hydrogène absorbé soit en réduisant au maximum le nombre de dislocations, soit en modifiant leur répartition au sein du métal. Nous avons vu que par recuit il est impossible de réduire le nombre de dislocations au-dessous d'une certaine valeur. Or, des recherches récentes effectuées au laboratoire de Vitry ont montré que le fer de haute pureté se caractérise par une aptitude particulière à la polygonisation ⁽⁸⁾. La polygonisation consiste en un réarrangement de l'édifice cristallin. Après un traitement convenable, les dislocations initialement réparties au hasard dans le cristal s'alignent pour former des parois.

La désorientation entre deux sous-blocs est très faible par rapport à celle qui existe entre deux cristaux. La structure polygonisée apporte donc un perfectionnement physique du réseau puisque d'une part les sous-blocs formés sont pratiquement exempts de dislocations et d'autre part la désorientation est très faible entre deux sous-blocs voisins.

Deux méthodes ont été utilisées pour polygoniser les échantillons. La première consiste à allonger de 3 p. 100 les éprouvettes recuites, puis à les soumettre à un recuit à 870° C dans l'hydrogène. La seconde, et la seule utilisable sur du fer Armco, emploie un four à translation. Les échantillons déjà recuits sous hydrogène passent dans un four à 930° C qui se déplace à une vitesse de 10 cm/heure ⁽⁹⁾. Ce recuit supplémentaire, qui est fait également dans l'hydrogène dure 20 minutes environ. Sa durée est négligeable par rapport à celle du recuit précédent qui est au minimum de 24 heures, si bien qu'on peut admettre que les échantillons polygonisés et non polygonisés ont la même pureté. La figure 3 montre l'aspect micrographique obtenu après attaque au picral.

Le chargement en protons s'effectue de la façon suivante :

Polycristallin recuit trois jours à 950° C		Le même après polygonisation
Armco.	50 cm ³ /100 g	10
Zone fondue . . .	5 "	3

⁽⁸⁾ J. TALBOT, Ch. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1953, 239, 818.

⁽⁹⁾ J. MONTUELLE, *C. R.*, 1955, 241, 104.

On constate qu'un traitement de réorganisation du réseau diminue l'aptitude au chargement en hydrogène d'un fer donné (7). Ceci confirme l'existence d'une relation entre la quantité d'hydrogène absorbé et le nombre de défauts présents dans le métal. Tant que les défauts sont à peu près uniformément répartis, l'hydrogène pénètre facilement dans le métal. Quand les défauts sont rassemblés en parois et laissent des sous-grains plus parfaits, l'hydrogène pénètre plus difficilement.

Les échantillons présentant la structure polygonisée sont donc moins perméables aux protons que ceux présentant la structure recristallisée.

V. — Étude micrographique du fer chargé en hydrogène.

L'aspect micrographique des échantillons de fer chargé en hydrogène est caractérisé par des soufflures réparties de façon uniforme dans le métal et qui se forment de préférence à l'intérieur des cristaux. Elles peuvent présenter un contour géométrique ou quelconque qu'on peut relier à la localisation préférentielle de l'hydrogène dans les plans (112) (10) (fig. 4). Elles ne sont pas superficielles. Des polissages électrolytiques dissolvant des couches successives de métal permettent de constater leur présence dans une zone assez importante de l'échantillon. Signalons que ces soufflures, qui sont dues à la recombinaison des protons en hydrogène moléculaire dans les défauts du métal, sont moins nombreuses sur les métaux polygonisés que sur les métaux non polygonisés, et qu'il n'y en a pratiquement pas sur le fer de zone fondue recuit à température élevée et chargé en hydrogène. On ne les observe donc que si la quantité d'hydrogène absorbé a été relativement grande.

VI. — Propriétés mécaniques du fer chargé en hydrogène.

De nombreux travaux ont été effectués concernant l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du fer chargé. Nous avons pu vérifier que l'hydrogène modifie les caractéristiques mécaniques et a une influence sur la discontinuité à la limite élastique.

L'étude des propriétés mécaniques est réalisée sur une micromachine Chèvenard.

On utilise des éprouvettes plates et profilées de 20/100 mm d'épaisseur, 40 mm de long et 2 de large. La vitesse de traction est de 1,2 cm/minute.

Le fer électrolytique recuit dans l'hydrogène présente une courbe de traction du type de celle reproduite figure 5. On note une discontinuité entre les domaines de déformation élastique et plastique. Il n'y a

(10) J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *C. R.*, 1957, 244, 1195.

pas de véritable limite élastique supérieure et de limite élastique inférieure mais un palier plus ou moins incliné. Cette discontinuité, selon la théorie de Cottrell, est due à la présence d'atomes de carbone ou d'azote dissous qui se placent au voisinage des dislocations ⁽¹¹⁾. Celles-ci, qui se trouvent entourées du « nuage de Cottrell », n'ont plus la mobilité qu'elles ont lorsqu'elles sont libres. Pour déformer plastiquement

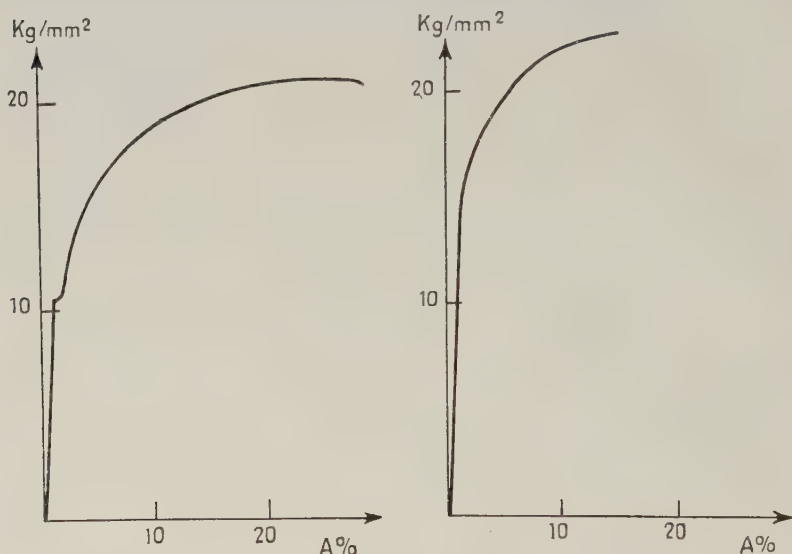


Fig. 5. — Courbes de traction effectuées sur du fer électrolytique.

A gauche : avant le chargement en hydrogène : on remarque la discontinuité à la limite élastique.

A droite : après chargement en hydrogène : la discontinuité a disparu.

le métal, il faut déplacer les dislocations. Il faudra donc tout d'abord les arracher aux atomes qui les bloquent puis les mettre en mouvement. La quantité d'énergie nécessaire à leur déplacement est inférieure à l'énergie qu'il faut fournir pour libérer les dislocations de leur atmosphère, cela explique l'existence de la chute de tension observée sur les courbes de traction au moment où la déformation plastique va commencer.

Après chargement en hydrogène, la courbe de traction est différente : la discontinuité a disparu.

⁽¹¹⁾ A. H. COTTRELL, *Rep. Conf. Strength of Solids Phys. Soc.*, 1948, 30.

Rogers a donné deux interprétations de cette disparition de la discontinuité ⁽¹²⁾. Supposons tout d'abord que l'hydrogène soit lié plus fortement aux dislocations que le carbone et l'azote; ces atomes sont chassés des dislocations par l'hydrogène pendant le chargement, si bien que le mouvement des dislocations n'est plus freiné en raison de la grande mobilité des atomes d'hydrogène qui suivent les dislocations dans leur mouvement. Les courbes de traction ne présentent plus alors de discontinuité.

Si au contraire, l'hydrogène est lié plus faiblement que le carbone et l'azote, l'hydrogène ne déplace pas un nombre important d'atomes de carbone ou d'azote, mais il s'attache aux boucles de dislocations qui sont libérées du carbone et de l'azote par fluctuation thermique, abaissant l'énergie, et par conséquent la force nécessaire à la formation de boucles de taille critique.

Il semble maintenant que ce soit la seconde explication qui soit adoptée par les chercheurs. Des considérations d'énergie mise en jeu et de vitesse de propagation du front de la bande de Lüders ⁽¹³⁾ montrent, tout au moins dans le cas du fer de pureté courante, que l'hydrogène ne chasse pas le carbone et l'azote des dislocations mais que celles-ci sont libérées par un autre processus et qu'il existe ensuite un temps pendant lequel l'hydrogène diffuse et enfin arrive aux dislocations.

On note, d'autre part, une diminution de l'allongement due à l'hydrogène. Après 45 minutes de chargement, l'allongement a diminué de 70 p. 100. Il est passé de 32 à 11 p. 100 (fig. 6). Les autres propriétés varient faiblement.

Après dégazage à 110° C, le métal retrouve sensiblement ses propriétés mécaniques initiales. Le tableau IV donne les valeurs moyennes

TABLEAU IV

	A p. 100	E kg/mm ²	R kg/mm ²
Fer pur non chargé en hydrogène cathodique	26	10,5	21
Fer pur chargé en hydrogène cathodique	14	13	23
Fer pur chargé en hydrogène cathodique puis dégazé . . .	23	12	21

⁽¹²⁾ H. C. ROGERS, *Acta Met.*, mars 1956, 114.

⁽¹³⁾ F. DE KAZINCZY, *Acta Met.*, novembre 1959, 707.

des caractéristiques mécaniques après les différents traitements. Notons en particulier que l'allongement, qui est de 26 p. 100 avant chargement, tombe à 14 p. 100 après chargement et que, après dégazage, il remonte à 23 p. 100. Cet écart entre la valeur de départ, et la valeur obtenue après dégazage, est dû à l'écrouissage permanent provoqué par les soufflures dues à la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire (14).

La cinétique de la variation des propriétés a été étudiée en effectuant des chargements pendant des temps courts et croissants. Des éprouvettes de traction de fer électrolytique ont été polies électrolytiquement avant chargement, dans les mêmes conditions et pendant le même temps. Elles ont été chargées en hydrogène pendant des temps allant de 0 à

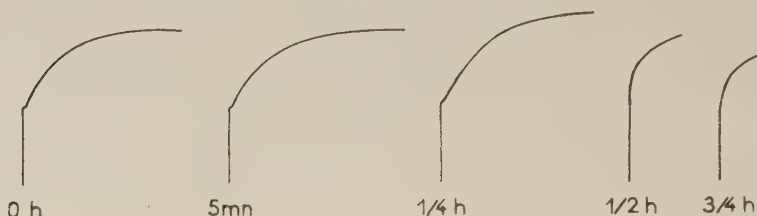


Fig. 6. — Courbes de traction de fer électrolytique chargé en hydrogène pendant des temps variables.

On remarque que la discontinuité disparaît après un chargement d'une demi-heure.

45 minutes puis immédiatement a été effectué l'essai de traction. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V. On constate qu'une variation assez brutale des propriétés se produit entre 1/4 d'heure et 1/2 heure de chargement. L'examen de la figure 6 montre que c'est également entre 1/4 d'heure et 1/2 heure de chargement que disparaît la discontinuité à la limite élastique.

TABLEAU V

Durée du chargement	Allongement A p. 100	Limite élastique E kg/mm ²	Résistance à la rupture R kg/mm ²
0 heure	32,1	11,5	23,1
5 minutes	35,1	10,9	22,2
1/4 d'heure	31,5	11,3	23,6
1/2 heure	11,3	15	20,9
3/4 d'heure	11	12,7	18,1

(14) S. BESNARD et J. TALBOT, *Rev. Mét.*, 1959, **56**, 163.

Les mêmes expériences effectuées sur du fer Armco ont montré des variations beaucoup plus faibles des caractéristiques mécaniques. L'allongement diminue pour des temps de chargement croissants. Comme précédemment, les autres propriétés subissent peu de variation. La discontinuité de la courbe disparaît seulement après 1 heure de chargement.

Nous avons vu que les défauts jouent un rôle important dans l'absorption de l'hydrogène par le fer. Essayons maintenant d'en préciser la nature et le rôle.

On admet en général qu'il y a trois sortes de défauts : les défauts ponctuels (lacunes), les défauts linéaires (dislocations) et les défauts en volume (porosités, défauts macroscopiques créés par des impuretés, etc.).

Les lacunes sont nombreuses dans le métal porté à haute température en particulier au voisinage de son point de fusion ; elles disparaissent pratiquement pendant le refroidissement si celui-ci est fait suffisamment lentement. Mais on peut en conserver un petit nombre à la température ordinaire par trempe. C'est le cas pour l'aluminium et ses alliages. Dans le cas du fer, il semble qu'il ne soit pas possible d'envisager l'intervention des lacunes. En effet, d'une part, les recuits des éprouvettes sont toujours effectués en dessous du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ donc à une température éloignée du point de fusion où peu de lacunes sont formées. Par ailleurs, leur durée de vie est très faible et nos recherches ont été faites sur des éprouvettes refroidies lentement donc thermodynamiquement stables, de sorte que nos échantillons doivent en contenir un très petit nombre. Le rôle des lacunes doit donc être négligeable dans le problème de la pénétration de l'hydrogène dans le fer.

Les défauts en volume doivent leur existence soit à un traitement mécanique antérieur, soit à la présence de précipités ou de défauts d'homogénéité chimique. Ces défauts doivent intervenir dans le chargement en hydrogène puisque, comme nous l'avons vu, un échantillon de fer de pureté courante soumis à des recuits de durée croissante dans l'hydrogène absorbe de moins en moins de protons.

Cependant, avec les échantillons de fer de haute pureté que nous utilisons, il semble que ce genre de défauts intervienne peu car leur concentration est très faible. C'est dans ces défauts que se recombine l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire formant les sulfures, qui, on l'a vu, sont peu nombreuses sur le fer de haute pureté.

Ainsi que nous l'avons montré les défauts linéaires ont donc un rôle essentiel dans l'absorption des protons.

L'étude des propriétés mécaniques du fer a montré que les premiers protons qui pénètrent dans le métal vont se placer aux dislocations puisque la discontinuité à la limite élastique ou tout au moins le palier disparaît dès les premiers instants de chargement et réapparaît si on

élimine l'hydrogène par étuvage. Les protons ont donc tendance à aller se placer aux dislocations et la quantité d'hydrogène absorbé par le fer doit être fonction de la quantité de dislocations présentes dans le métal. C'est ce que nous avons déjà montré précédemment dans le cas du métal écroui.

Ainsi se trouvent mises en évidence les trois formes sous lesquelles existe l'hydrogène dans le fer : hydrogène atomique et protonique en solution solide et dans les dislocations qui provoquent une variation importante des propriétés mécaniques et la disparition de la discontinuité à la limite élastique ; enfin hydrogène recombinaison à l'état moléculaire dans les défauts à trois dimensions du métal à partir desquels se forment soufflures.

CHAPITRE II

Contribution à l'étude du chargement en hydrogène du fer pur en présence de certaines additions.

I. — Introduction.

L'action de l'hydrogène se trouve souvent associée, dans les problèmes industriels à la corrosion par l'hydrogène sulfuré. C'est notamment le cas à Lacq. La question qui se posait était de trouver un acier susceptible de tenir dans une atmosphère contenant 9 p. 100 d'hydrogène sulfuré, sous une pression de 630 kg/mm² et une température de 140° C ⁽¹⁵⁾. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître le comportement du fer pur vis-à-vis d'un chargement en présence d'éléments tels que soufre et arsenic qui accroissent les effets de l'hydrogène sur les métaux.

II. — Technique opératoire.

A la solution habituelle de chargement (SO₄H₂ 10 N) nous avons fait des additions à la teneur de 0,001 p. 100. Les premiers essais ont été effectués avec Na₂S. Les résultats nous ont conduits à étudier ensuite l'action de l'arsenic, de l'antimoine et du phosphore.

⁽¹⁵⁾ E. HERZOG, C. R., 1957, 244, 1499.

III. — Quantité d'hydrogène absorbé par le fer en présence de soufre.

Nous avons effectué le chargement des différents fers, puis le dégazage et le dosage de l'hydrogène absorbé suivant les méthodes décrites dans le premier chapitre. L'addition de sulfure de sodium détermine la formation d'hydrogène sulfuré. Les résultats sont reportés dans le tableau VI. L'addition de sulfure de sodium au bain d'électrolyse élève la quantité d'hydrogène absorbé par le métal. Cependant, les différents échantillons de fer se classent toujours dans le même ordre du point de vue de leur aptitude au chargement. On observe également que, même en présence de Na_2S , le fer purifié par zone fondue n'absorbe que de très petites quantités d'hydrogène.

TABLEAU VI

Nature du fer	Hydrogène absorbé, cm^3 pour 100 g de métal	
	Sans catalyseur	En présence de catalyseur
Fer Armco	40	115
Fer électrolytique	10 à 40	40
Fer électrolytique purifié par zone fondue	2	3 à 5

IV. — Étude micrographique des échantillons chargés en présence de soufre.

Immédiatement après chargement, les échantillons de fer électrolytique présentent un aspect micrographique tout à fait habituel. Les joints de grains qui ont été révélés par le polissage électrolytique qui a précédé le chargement sont toujours visibles et fins. Si nous effectuons un léger polissage électrolytique qui dissout une épaisseur de 1 à 2 microns de fer, nous constatons un élargissement plus ou moins fragmentaire de certains joints, parfois à l'aplomb d'amorces existant en surface. Si nous continuons les polissages, on constate que ces élargissements, ponctuels au début, grandissent, tendent à se rejoindre pour finalement recouvrir certains joints sur toute leur longueur. Si l'on poursuit les polissages, les joints redeviennent ponctuels, puis

reprennent leur aspect normal à une profondeur plus grande. La coupe d'un joint de grain est schématisée sur la figure 7.

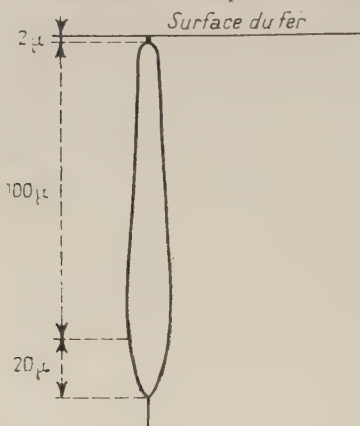
Cet aspect des joints de grains est caractéristique du chargement en hydrogène en présence de sulfure de sodium. L'échantillon se chargeant davantage en hydrogène que dans le cas où il n'y a pas d'addition au bain d'électrolyse, on observe encore des soufflures mais elles sont en plus grand nombre (fig. 8, $\times 600$) ⁽¹⁶⁾.

L'existence de l'aspect caractéristique étant liée à la présence de sulfure de sodium, nous avons pensé qu'il s'agissait peut-être d'une précipitation de soufre, vraisemblablement sous forme de sulfure de fer.

Afin d'étudier la cinétique de l'apparition de l'aspect caractéristique nous avons effectué des chargements de durées croissantes et nous avons suivi l'aspect micrographique des échantillons après des polissages successifs.

On constate qu'après un chargement de 5 minutes l'aspect caractéristique n'apparaît pas, même après des polissages répétés. Il ne peut être observé qu'après une durée de chargement de l'ordre de 10 minutes. Le tableau VII

Fig. 7. — Schéma de la coupe du joint de grain, après chargement en hydrogène en présence de soufre.



montre l'évolution de l'aspect caractéristique en fonction de la profondeur de fer pour différentes durées de chargement. Dès que cet

TABLEAU VII. — *Evolution de l'aspect caractéristique en fonction de la profondeur de fer pour différentes durées de chargement.*

Durée de chargement	Profondeur de fer en microns pour laquelle il y a		
	Début	Diminution	Disparition totale
	de l'aspect caractéristique		
5 minutes	—	—	—
10 minutes	8	50	100
15 minutes	à	66	100
1 heure	2	90	100
4 heures	.	100	120

⁽¹⁶⁾ S. BESNARD, R. SANTINI et J. TALBOT, *C. R.*, 1957, **245**, 965.

aspect apparaît, la précipitation est observable sur une grande profondeur. Elle est maximum aux environs de 50 microns et décroît jusqu'à 100 microns. L'augmentation du temps de chargement ne fait qu'étaler vers les couches plus profondes de l'échantillon la zone où la concentration en soufre est maximum.

Quand la durée de chargement croît de 10 minutes à 4 heures, la profondeur la plus grande de pénétration ne varie que de 100 à 120 microns. Il semble que l'augmentation de la durée de chargement fasse apparaître la précipitation dans des couches moins profondes de l'échantillon. La figure 9 ($\times 490$) est une micrographie de fer de zone fondue. Il a été chargé dans les mêmes conditions que le fer électrolytique et on n'observe que de très rares dilatations de joints.

Signalons que, par suite d'une densité de courant trop forte, il est possible parfois d'obtenir d'énormes soufflures à cheval sur plusieurs joints de grains. Ce cas est exceptionnel, et on évite la production de tels accidents superficiels quand les conditions de chargement sont plus douces.

V. — Chargement en hydrogène en présence d'un élément radioactif.

Pour vérifier l'hypothèse d'une pénétration de soufre à l'intérieur du métal, nous avons fait appel à une méthode utilisant un isotope radioactif du soufre qui nous permettrait de vérifier et de localiser cet élément. Le soufre 35 a été utilisé sous forme de sulfure de sodium. Il émet un rayonnement β de 0,167 MeV. Sa période est 87 jours.

Le chargement a été effectué à l'intérieur d'une boîte à gants. Le rayonnement du soufre étant très mou, il est facilement arrêté par une faible épaisseur de matière plastique. Il fallait prendre des précautions spéciales à cause de la formation d'hydrogène sulfuré radioactif. Un courant gazeux a été établi dans la boîte : de l'azote est introduit, et une trompe à eau aspire l'atmosphère de la boîte à travers une série d'absorbants à acétate de plomb, puis de filtres en papier imprégnés d'acétate de plomb. On observe au cours du chargement, c'est-à-dire au fur et à mesure du dégagement d'hydrogène sulfuré, une précipitation dans les premiers absorbants, les derniers restant limpides. A la fin de l'essai on vérifie qu'il n'y a aucune activité sur les filtres.

La solution utilisée contenait 4 mg de sulfure de sodium dans 400 cm³ de solution. L'activité totale était de 36 mC.

Après chargement, l'échantillon subit des polissages électrolytiques entre chacun desquels est effectué un comptage direct. On constate l'existence d'une activité mesurable jusqu'à une profondeur de 120 microns environ.

1° Méthode chimique. — Des dosages chimiques du soufre ont été effectués dans des couches successives de fer isolées par dissolution dans l'acide nitrique. Chaque dissolution correspondait à une épaisseur de fer de 2 à 3 microns, calculée par la perte de poids. Le soufre est oxydé par l'eau oxygénée, puis précipité à l'état de sulfate de baryum par la technique des entraîneurs ⁽¹⁷⁾.

L'installation comprend un tube d'attaque suivi de deux barboteurs à soude.

L'échantillon est suspendu à l'extrémité d'une tige d'acier qui peut coulisser dans le bouchon qui ferme le tube d'attaque. Le diamètre inférieur du tube est tel que 20 cm³ d'acide nitrique 7 N correspondent à une hauteur un peu supérieure à celle de l'échantillon. Celui-ci est immergé 1 à 2 secondes dans la solution d'attaque et ressorti aussitôt. De l'eau distillée envoyée par un entonnoir permet le lavage de l'échantillon et l'arrêt de l'attaque. Une circulation d'air est alors établie. Le sulfure contenu dans l'échantillon est passé à l'état de H₂S (du moins c'est sous cette forme que nous le supposons exister) et a été partiellement oxydé par l'acide nitrique. Les composés non volatils demeurent dans la solution d'attaque. Les composés volatils sont H₂S et SO₂.

Le courant d'air les expulse dans les barboteurs à soude, où ils se fixent. On vérifie que les gaz qui s'échappent ont une activité nulle. Deux barboteurs sont suffisants pour capter tous les gaz actifs. Le second a une activité 15 fois moindre que celle du premier. Quand l'activité des barboteurs reste constante le tube d'attaque est ouvert, l'échantillon est enlevé et on ajoute 1 cm³ d'eau oxygénée. La solution est portée à ébullition pendant 5 minutes. On neutralise à la soude et on ajoute 1 cm³ de solution à 7 g par litre de sulfate entraîneur, 1 cm³ de solution de chlorure de baryum à 10 g/litre. On laisse reposer une nuit et on filtre le précipité de sulfate de baryum. Les solutions des barboteurs sont tout d'abord acidifiées puis traitées de la même manière. L'activité des précipités de sulfate de baryum est mesurée dans des conditions standard. On trace alors la courbe d'activité, donc de concentration en soufre en fonction du niveau. La figure 10 représente la courbe obtenue. On constate que l'activité est encore décelable à une profondeur de 120 microns. Il faut noter que la décroissance est très rapide au voisinage de la surface. Vers 100 microns l'activité mesurée est sensiblement égale à celle du mouvement propre.

L'étude mathématique de cette courbe montre que la variation de la concentration en soufre en fonction du niveau ne suit pas une loi exponentielle simple en $\exp(-y)$ ou $\exp(-y^2)$, si y est la distance à la surface libre de l'échantillon. Il ne s'agit donc pas d'une diffusion sim-

(17) Ph. ALBERT, Thèse Paris, *Annales de Chimie*, 1956 [43], 1.

ple ; il faut tenir compte, dans l'interprétation du phénomène, du rôle de l'hydrogène.

Cette expérience confirme à nouveau la présence de soufre dans toute la région du fer où avaient été observés micrographiquement des précipités aux joints. Cependant le dosage montre une décroissance continue de la teneur en soufre de l'échantillon, alors que par micrographie, l'importance du précipité augmente jusqu'à une profondeur de

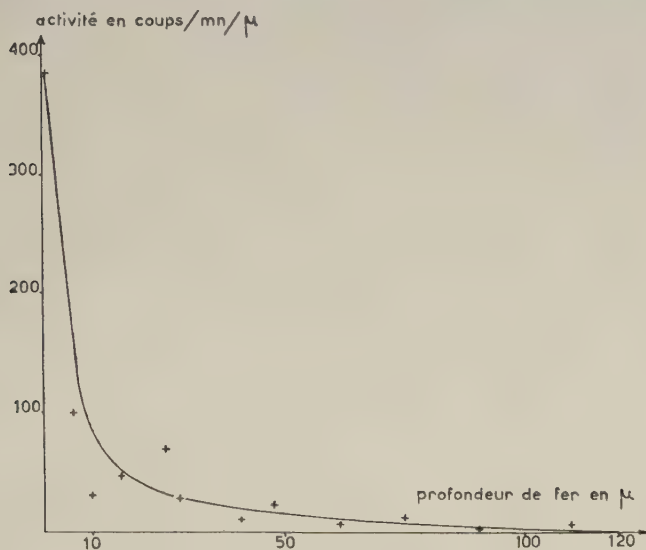


Fig. 10. — Courbe donnant la répartition du soufre dans l'échantillon de fer en fonction de la profondeur.

50 microns environ puis décroît progressivement pour s'annuler à une distance voisine de 120 microns de la surface. Il ne nous a pas été possible de savoir si la mince couche superficielle ne présentant pas de précipité contenait du soufre actif : la surface de l'échantillon après chargement est couverte d'une couche adsorbée difficilement éliminable par lavage. La première attaque élimine cette couche et fait apparaître des précipités. Les essais en présence de phosphore nous apporteront quelques indications à ce sujet.

2° Méthode autoradiographique. — Pour préciser la localisation du soufre dans le fer, nous avons utilisé la technique autoradiographique.

Après chargement, les plaquettes sont polies électrolytiquement, puis placées entre deux pellicules photographiques. Le contact est maintenu

pendant trois semaines environ. Le noircissement du film est dû au rayonnement β du soufre 35.

Il existe des plaques à haut pouvoir de résolution. Elles présentaient dans notre cas particulier deux inconvénients : il est difficile d'obtenir des échantillons de fer d'une planéité absolue, le contact métal-plaque est alors mal réalisé en certains points ; d'autre part, l'émulsion est fortement attaquée par le métal en atmosphère non totalement déshydratée. Pour éviter cette attaque, il faut recouvrir la surface métallique d'un vernis qui absorbe un peu de rayonnement, diminuant ainsi la sensibilité. Nous avons donc préféré utiliser du film de rayons X, qui ne s'attaque absolument pas. L'ensemble film-échantillon-film est maintenu dans du papier noir, et glissé dans un tube large en caoutchouc souple. On fait le vide dans le tube, ce qui a pour effet d'appliquer parfaitement le film sur l'échantillon.

La comparaison, au même grossissement, de l'autoradiographie et de la macrographie de la même région de l'échantillon montre que les zones impressionnées de l'autoradiographie, c'est-à-dire celles qui correspondent à la concentration maximum en soufre dans l'échantillon, sont exactement superposables aux joints de grains du métal visibles sur la macrographie (fig. 11 *a* et *b*) ⁽¹⁸⁾.

Il faut en conclure que le soufre se répartit essentiellement aux joints de grains du métal. On note cependant sur l'autoradiographie la présence de taches noires en dehors des joints de grains. Celles-ci correspondent à des soufflures. Rappelons que les soufflures sont dues à la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire dans les défauts de structure du réseau. Il faut donc en déduire que le soufre, sous une forme qui reste à déterminer, se trouve présent dans le métal essentiellement dans les joints de grains et dans les défauts.

VI. — Étude par microscopie électronique du fer chargé en présence d'un élément d'addition.

Nous avons examiné au microscope électronique les éprouvettes chargées en hydrogène en présence d'impuretés puis dégazées, en utilisant la technique de la réplique directe au carbone. Signalons que les micrographies électroniques que nous présentons sont relatives à un chargement en présence d'une quantité importante d'arsenic (de l'ordre de 1 g/100 cm³). Nous verrons ultérieurement que les résultats sont analogues à ceux qui ont été obtenus avec le soufre. Les effets sont plus marqués lorsque la quantité d'élément d'addition est plus importante.

La figure 12 ($\times 20\,000$) montre l'aspect d'un joint de grains immédiatement après chargement, sans nouveau polissage de l'éprouvette. On

⁽¹⁸⁾ S. BESNARD et J. TALBOT, *C. R.*, 1958, **246**, 607 ; *Rev. Mét.*, 1959, **56**, 681.

constate que le joint est fin. La figure 13 ($\times 10\,000$) montre la précipitation aux joints des grains à une profondeur de 5 microns. On constate que la largeur des précipités est beaucoup plus faible que celle que l'on pouvait supposer en examinant les échantillons au microscope optique, puisqu'elle atteint seulement le micron. Il doit se produire à l'examen optique, des effets d'ombre dus à l'incidence de la lumière, qui augmentent la largeur apparente des précipités. Les répliques de carbone permettent d'avoir une idée plus exacte de leurs dimensions⁽¹⁹⁾. Il faut remarquer qu'en dehors des précipités le joint reste très fin. Soulignons à ce propos, l'impossibilité absolue d'envisager une pénétration de la solution de chargement dans l'échantillon par les joints de grains. Ceux-ci présentent des élargissements au sein du métal et non en surface.

VII. — Propriétés mécaniques du fer chargé en hydrogène en présence de soufre.

Le chargement en hydrogène en présence de sulfure de sodium modifie profondément les propriétés mécaniques du fer électrolytique. L'allongement qui était de 26 p. 100 avant chargement tombe à 7 p. 100 après chargement. La décohésion est intergranulaire. Nous avons vu précédemment que le fer chargé en hydrogène et dégazé recouvrait ses propriétés mécaniques initiales. Si on fait la même expérience sur du fer chargé en présence du sulfure de sodium, on constate que l'élimination de l'hydrogène par chauffage à 110°C ne permet pas de redonner au métal ses propriétés mécaniques initiales. L'allongement n'est alors que de 9 p. 100. Par contre, si une éprouvette chargée en présence de sulfure est ensuite dégazée puis recuite pendant 24 heures à 850°C dans un courant d'hydrogène, elle retrouve son allongement à la rupture voisin de 20 p. 100 (tableau VIII). De plus, son aspect micrographique a changé. Les joints de grains sont redevenus fins et seules subsistent les soufflures classiques.

Dans le cas où il y a seulement de l'hydrogène qui a pénétré dans le fer, le dégazage à 110°C l'élimine et l'altération des propriétés mécaniques due à l'hydrogène disparaît, tout au moins pour la plus grande partie, car le petit écart dû aux soufflures subsiste. Quand l'hydrogène et le soufre sont présents dans le métal, le dégazage à 110°C chasse l'hydrogène mais est insuffisant pour détruire le sulfure qui reste précipité aux joints des grains: Cette précipitation intergranulaire fait que l'allongement reste très faible.

Par recuit sous hydrogène, le sulfure est décomposé, il s'élimine sous

(19) S. BESNARD, Ch. MESSEGER et J. TALBOT, *C. R.*, 1959, 248, 1516.

TABLEAU VIII

	A p. 100	E kg/mm ²	R kg/mm ²
Fer pur électrolytique	26	10,5	21
Le précédent chargé en hydrogène cathodique en présence de Na ₂ S.	7	11,5	16
Le précédent dégazé à 110° C . .	9	16	18
Le précédent recuit 24 heures à 850° C dans l'hydrogène . . .	20	13	21

forme d'hydrogène sulfuré. C'est ce qu'on constate par étude micrographique. Les précipités intergranulaires ont disparu, mais les soufflures demeurent. L'étude des propriétés mécaniques confirme ce résultat. En effet, après recuit dans l'hydrogène les caractéristiques mécaniques du métal ont sensiblement repris leur valeur initiale. Le faible écart observé est dû aux soufflures qui provoquent une légère diminution de l'allongement par détérioration partielle de l'homogénéité du métal.

VIII. — Influence d'autres éléments d'addition.

L'antimoine a été ajouté au bain d'électrolyse sous forme de trichlorure SbCl₃. Le chargement a été opéré dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux qui ont été obtenus avec le soufre. Après polissage électrolytique, on retrouve l'aspect caractéristique (fig. 14 × 275). La pénétration pour un chargement de 8 heures à — 15° C est décelable jusqu'à une profondeur de l'ordre de 100 microns.

Les propriétés mécaniques du fer chargé en présence d'antimoine sont fortement modifiées. Après chargement, l'allongement passe de 29 à 6 p. 100 et le dégazage à 110° C est insuffisant pour restituer au fer ses propriétés initiales. L'allongement n'atteint encore que 8 p. 100 (fig. 15). Après un chauffage sous vide à 850° C on retrouve sensiblement l'allongement initial et, parallèlement, l'élargissement des joints de grains a disparu. Comme dans le cas du chargement en présence de soufre, les soufflures dues à l'hydrogène sont toujours visibles.

On peut admettre que l'antimoine s'est dissous dans le métal à la température du recuit faisant disparaître la cause de l'élargissement. Ce traitement ne peut éliminer les soufflures qui correspondent à des défauts macroscopiques. Notons que, après ce dernier recuit, les courbes force-allongement présentent une discontinuité entre les domaines de déformation élastique et plastique et on observe même la présence d'un palier. Nous pensons que le recuit a permis la dissolution dans le fer des atomes d'antimoine. Ces atomes peuvent diffuser dans le fer et

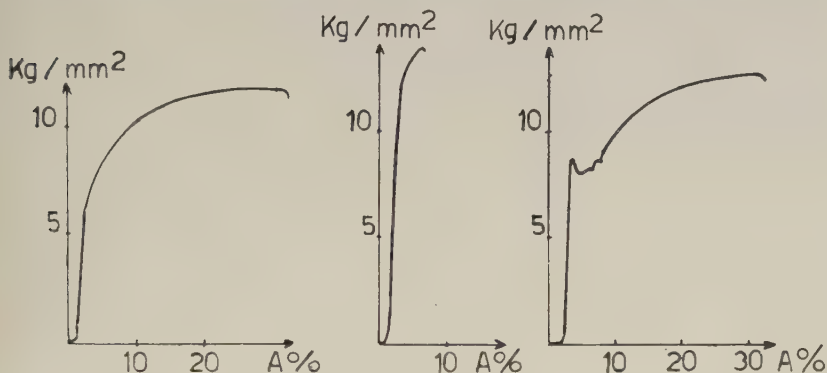


Fig. 15. — Courbes de traction du fer électrolytique :

- a) non chargé en hydrogène ;
- b) chargé en présence d'antimoine ;
- c) chargé en présence d'antimoine et recuit sous hydrogène à 850° C.

venir bloquer les dislocations ce qui détermine la formation de la discontinuité des courbes de traction.

Nous avons également fait des chargements en ajoutant au bain d'électrolyse de l'arsenic que nous avons utilisé sous deux formes : anhydride arsénieux As_2O_3 et acide arsénique AsO_4H_3 . Les conclusions précédentes sont encore applicables, les résultats expérimentaux étant identiques.

Le phosphore a été utilisé également sous deux formes : phosphore de calcium et phosphate de sodium, à la teneur de 1 mg par litre de solution.

Dans les deux cas, il y a formation de PH_3 ; on pouvait donc s'attendre à une action analogue. C'est, en effet, ce qu'on a constaté tant en ce qui concerne l'aspect micrographique que la quantité d'hydrogène absorbé et les propriétés mécaniques.

L'apparition des précipités intergranulaires se produit à une plus grande distance de la surface que dans le cas du soufre. Il faut dis-

soudre 5 ou 6 microns de fer pour voir se dessiner l'aspect caractéristique. D'autre part, des chargements ont été effectués avec de l'acide phosphorique marqué au phosphore 32. La courbe d'activité en fonction de la profondeur est du même type que celle obtenue avec le soufre, soit constamment décroissante. Avant d'observer une précipitation, il y a donc déjà du phosphore dans le fer, puisque le dosage par traceur montre qu'il existe une forte activité. Cette activité décroît uniformément, même lorsque la précipitation intergranulaire augmente. Nous pouvons donc en déduire que le phosphore se trouve dans le fer sous deux formes : en solution solide dans une zone superficielle de 6 microns environ, précipité de 20 à 40 microns, la couche intermédiaire de 6 à 20 microns contenant un mélange des deux formes. On observe que la pénétration semble moins importante qu'avec le soufre. Elle ne dépasse pas 40 microns avec le phosphore.

Signalons que le soufre n'agit pas lorsqu'il est à l'état de sulfate. Par chargement dans le bain d'acide sulfurique 10 N que nous avons envisagé dans le premier chapitre, aucun précipité n'était observé. La différence de stabilité des ions PO_4^{3-} et SO_4^{2-} permet d'interpréter le comportement différent des anions oxygénés du phosphore et du soufre.

Il semble donc que la possibilité de pénétration de ces éléments soit liée à leur propriété commune de former des hydrures. Smialowski aboutit aux mêmes conclusions ⁽²⁰⁾ par une méthode électrochimique.

IX. — Chargement en hydrogène de gros cristaux de fer Armco en présence d'arsenic.

Une plaquette de 4 cm de long et 1,5 cm de large ne contenant qu'un seul joint transversal a été chargée en hydrogène en présence d'arsenic. Sur l'échantillon brut de chargement, on constate que la surface ne présente aucune fissure et qu'aucune précipitation n'est visible.

Après polissage électrolytique des précipités apparaissent sur le joint mais également sur la surface de chacun des deux cristaux (fig. 16 $\times$ 150).

Etant donné que le chargement a été de très courte durée (2 minutes) on peut admettre que l'échantillon n'est pas saturé. Donc, comme d'une part, l'examen micrographique montre la présence d'élément d'addition aussi bien aux joints que dans le corps du cristal, et que d'autre part, en un chargement aussi court, l'homogénéisation n'a pas pu se faire, on peut conclure que la pénétration de l'hydrogène et de l'élément d'addition se fait aussi bien par les défauts émergeant dans le corps du cristal que par les joints de grains eux-mêmes.

⁽²⁰⁾ M. SMIALOWSKI, *Chemistry and Industry*, août 1959, 1078.

X. — Mise en évidence directe de la pénétration de l'élément d'addition au cours du chargement en hydrogène.

1° Extraction des précipités. — Nous avons utilisé la méthode classique ⁽²¹⁾ qui consiste à faire une réplique de carbone par vaporisation de carbone sur l'échantillon, à dissoudre ensuite le fer sous-jacent dans une solution alcoolique de brome, les précipités restant fixés sur la pellicule de carbone.

Comme on l'a vu précédemment, la rupture d'un échantillon de fer chargé en hydrogène en présence d'un élément d'addition est intergranulaire. La surface de rupture doit donc présenter un grand nombre de précipités. C'est en effet ce que nous avons constaté par étude microfractographique après chargement en présence d'arsenic (fig. 17). Nous observons sur la réplique de la surface de rupture un grand nombre de taches sombres ayant parfois des formes parfaitement géométriques. De plus (fig. 18), l'opacité à peu près totale de ces plages nous permet de penser que les précipités ont été extraits et qu'ils se trouvent effectivement sur la réplique de carbone. Nous avons pu le vérifier par trois méthodes :

a) Examen par microdiffraction. — L'examen en microdiffraction au microscope électronique permet d'obtenir des diagrammes montrant que les précipités observés sont des monocristaux. Si nous choisissons une plage où beaucoup de ces petits précipités se trouvent rassemblés nous obtenons un diagramme formé d'anneaux.

Signalons que l'essai effectué sur des échantillons chargés en présence de soufre nous a permis de constater que les précipités étaient, dans ce cas, fortement attaqués par le brome. La microfractographie montre les emplacements vides où se trouvaient les précipités qui ont été dissous (fig. 19). Certaines régions incomplètement dissoutes permettent toutefois d'obtenir également une diffraction des électrons.

b) Examen à la microsonde de Castaing. — Rappelons que le microanalyseur à sonde électronique est destiné à effectuer des analyses élémentaires ponctuelles d'un échantillon d'après l'étude du spectre de rayons X émis par un très petit volume de l'échantillon (diamètre 1 à 2 microns) sous l'action d'un bombardement très localisé d'électrons ⁽²²⁾.

⁽²¹⁾ G. HENRY, J. PLATEAU et J. PHILIBERT, *C. R.*, 1958, 246, 2753.

⁽²²⁾ R. CASTAING, *Thèse 1951*, Publication ONERA Laboratories, 1956, n°s 17 et 55.

L'appareil comprend essentiellement :

— une optique électronique pour produire une sonde électronique de 1 micron de diamètre à la surface de l'échantillon. Elle comprend un canon à électrons et 2 lentilles électro-magnétiques ;

— deux spectromètres à rayons X sous vide de type Johansson, le premier équipé d'un quartz et d'un compteur Geiger-Müller permet l'analyse de tous les éléments de numéro atomique supérieur à 17, le second équipé d'un mica et d'un compteur proportionnel est destiné à l'analyse des éléments légers (numéro atomique 11 à 17) ;

— un microscope optique comprenant un objectif à miroirs coaxial à la deuxième lentille magnétique.

Le repérage des diverses raies du spectre permet l'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon en vertu de la loi de Moseley.

Les éléments lourds sont donc plus faciles à étudier de cette manière que les éléments légers comme le soufre, surtout lorsque la quantité de matière est extrêmement faible. Nous avons donc observé à la sonde une réplique de carbone déposée sur une grille de cuivre. On trouve, au passage sur la valeur de l'angle caractéristique de l'arsenic ($10^{\circ}7$), le pic d'intensité révélant la présence de cet élément. La grille-support étant en cuivre, au passage sur les raies du cuivre soit $13^{\circ}3$ pour $K\alpha$ et $12^{\circ}1$ pour $K\beta$, on obtient évidemment un pic d'intensité. Si l'on se déplace sur la réplique on peut obtenir un pic d'intensité sur les angles $16^{\circ}8$ et $15^{\circ}3$ qui sont caractéristiques du fer. Cependant, aux points de la réplique où l'on obtient le pic du fer on ne trouve aucun pic d'intensité sur la raie de l'arsenic et inversement. Par conséquent, la précipitation n'est pas constituée par un arsénure de fer. Le fer provient de l'échantillon, il s'est trouvé incomplètement dissous au cours du décollement de la réplique.

c) **Examen aux rayons X.** — Etant donné la petite quantité de précipités existant sur chaque réplique nous avons empilé environ une dizaine de ces répliques pour effectuer l'examen aux rayons X. Un diagramme de Debye-Scherrer a été obtenu avec une anti-cathode de cobalt dans une chambre cylindrique. Les équidistances calculées à partir de ce diagramme correspondent à l'oxyde As_2O_5 .

Il n'est pas vraisemblable que la forme la plus oxydée de l'arsenic se soit produite au cours du chargement en hydrogène puisque l'échantillon, placé à la cathode, se trouve en milieu extrêmement réducteur. L'oxydation a donc eu lieu au cours de l'extraction au brome des précipités. Ceci permet de comprendre pourquoi des précipités demeurent dans les échantillons chargés en arsenic et disparaissent si le chargement a été effectué en présence de soufre, sur les premiers l'oxyde As_2O_5 .

se forme alors que dans les seconds l'anhydride sulfureux formé s'élimine.

Pour connaître la forme sous laquelle se trouve dans le fer l'élément qui a pénétré, il est donc nécessaire d'opérer directement sur le métal. Les teneurs en cet élément sont cependant trop faibles pour permettre une identification par les rayons X.

2° Utilisation de la microsonde de Castaing sur l'échantillon chargé (*). — Une étude directe a donc été entreprise à la microsonde par observation d'échantillons de fer chargés en hydrogène en présence d'acide arsénique puis polis au diamant de manière à enlever quelques microns de fer. Le polissage électrolytique a été écarté car il risque, d'une part de déchausser les précipités, d'autre part, de les dissoudre ou de les oxyder, alors qu'on pallie ces difficultés avec le polissage au diamant. La microscopie optique montre l'existence de joints de grains fins et d'autres assez fortement ouverts. Rappelons qu'en surface, avant tout polissage, tous les joints sont fins et exempts de fissures pouvant amener un contact de la solution de chargement avec l'intérieur du métal. Le spectroscope étant réglé sur l'angle correspondant à la raie $K\alpha$ de l'arsenic ($10^{\circ}7$) on déplace l'échantillon sous le pinceau d'électrons. Au passage sur les joints de grains un pic d'intensité est observé qui révèle la présence d'arsenic (fig. 20). Remarquons que de l'arsenic se trouve aussi bien dans les joints fins que dans les joints élargis. Cependant, les valeurs relatives des pics d'intensité ne doivent pas nous permettre de déduire un rapport réel de concentration entre les deux joints. En effet, sur ces deux joints, l'effet de relief est différent, la surface du joint frappée par les électrons est différente, l'absorption également. Le renseignement donné par la sonde n'est donc du fait même de l'état de surface de l'échantillon, que qualitatif.

Si le pinceau d'électrons vient frapper l'intérieur d'un grain et que nous faisons varier l'angle du spectroscope, nous constatons que l'intensité transmise reste constante. Donc la sonde ne décèle pas la présence d'arsenic dans la masse même du métal. La limite de détection peut être évaluée à environ 1 p. 100 étant données les conditions assez défavorables dans lesquelles nous nous trouvons. Rappelons d'autre part que nous avons utilisé dans ces expériences un fer électrolytique polycristallin.

Nous avons constaté que l'angle de $10^{\circ}7$ sous lequel est émis le rayonnement caractéristique de l'arsenic est le même que celui sous lequel la raie L du plomb est émise. Or, les chargements sont effectués avec une anode en plomb, donc cet élément risque de passer en solu-

(*) Cette étude a été effectuée au C. E. A. dans le service de M. Adda à qui j'exprime ici tous mes remerciements.

tion et de venir se redéposer à la cathode sur le fer. Les spectres K et L sont différents et le spectre L présente une deuxième raie d'intensité égale à la moitié de la première. Nous avons donc vraisemblablement un spectre K mais nous avons cependant voulu vérifier que les pics observés étaient bien dus à l'arsenic et non au plomb. Pour lever l'indétermination, nous avons chargé en hydrogène en présence de soufre un échantillon de fer en utilisant toujours l'anode de plomb. L'analyse à la microsonde n'a révélé aucun pic d'intensité pour 10^7 . Le rayonnement obtenu précédemment était donc bien dû à l'arsenic et non au plomb.

La présence d'arsenic dans le fer a donc été mise en évidence de façon spécifique.

XI. — Conclusion.

En conclusion, l'addition de traces de soufre, d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore au bain d'électrolyse augmente l'aptitude du fer électrolytique au chargement en hydrogène cathodique et lui confère des propriétés mécaniques nouvelles. Si on utilise du fer de zone fondue, le phénomène n'est pas observable.

L'aspect micrographique des échantillons ainsi chargés est caractérisé par l'existence de précipités aux joints de grains et nous avons été conduits à admettre la présence de l'élément d'addition à l'intérieur du métal. Nous avons pu en donner une preuve directe par dosage et autoradiographie en utilisant des isotopes radioactifs.

L'examen au microscope électronique confirme l'existence des précipités aux joints de grains.

Dans nos conditions opératoires la précipitation aux joints des grains ne commence à se produire qu'après un chargement d'une dizaine de minutes. Elle est alors immédiatement observable jusqu'à une profondeur d'une centaine de microns.

Il semble que la possibilité de pénétration des éléments soit liée à leur propriété commune de former des hydrures.

L'utilisation de la microsonde de Castaing permet de mettre en évidence directement la présence de ces éléments, que l'extraction par le brome sur réplique de carbone permet d'obtenir sous forme oxydée.

CHAPITRE III

Influence de la pureté du fer sur sa fragilité à basse température.

Les essais de traction à basse température ont pour but d'étudier le processus de déformation et de rupture des métaux. La rupture d'un métal peut être fragile, ductile ou intergranulaire. La microscopie électronique montre qu'à chacun de ces types de rupture correspond un

faciès particulier ⁽²³⁾. On sait ainsi reconnaître par les cupules une rupture ductile et par les rivières une rupture fragile ou par clivage.

La fragilité à basse température a été liée par les chercheurs à différents facteurs : la taille des grains ⁽²⁴⁾, l'orientation ⁽²⁵⁾, la pureté ⁽²⁶⁾. Les macles, au contraire, ne semblent pas être une cause de la fragilité ⁽²⁷⁾.

L'observation fortuite d'une rupture fragile du fer de zone fondue, à la température de l'azote liquide, nous a conduite à préciser les conditions d'obtention de cette fragilité et à étudier l'influence de la pureté du fer sur le phénomène.

I. — Conditions d'obtention de la fragilité dans l'azote liquide du fer de zone fondue.

Des courbes de traction dans l'azote liquide ont été effectuées sur éprouvettes plates avec une micromachine Chévenard spécialement adaptée.

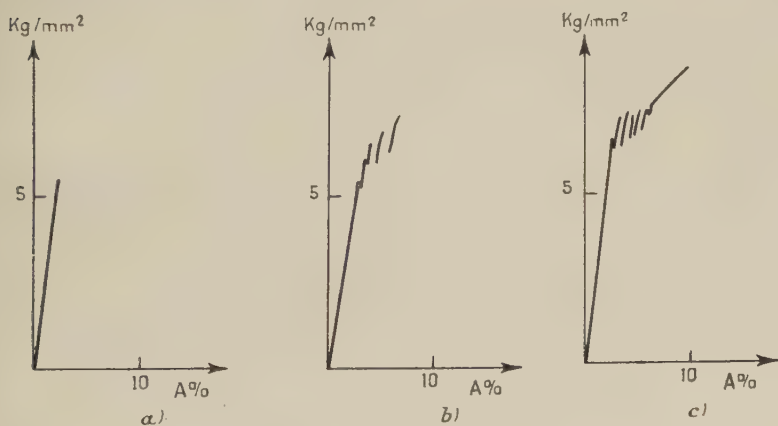


Fig. 21. — Courbes de traction dans l'azote liquide de fer de zone fondue :

- a) recuit longtemps au-dessus de t_c ;
- b) après un recuit de courte durée au-dessus de t_c ;
- c) après recuit au-dessous de t_c .

⁽²³⁾ C. CRUSSARD, R. BORIONE, J. PLATEAU, Y. MORILLON et F. MARATRAY, *Rev. Mét.*, 1956, **53**, 426.

⁽²⁴⁾ SMITH, SPANGLER et BRICK, *Trans. A.S.M.*, 1954, **46**, 973 ; Z. S. BASINSKY et A. S. SLEESWYK, *Acta Met.*, 1957, **5**, 176.

⁽²⁵⁾ W. D. BIGGS et P. L. PRATT, *Acta Met.*, novembre 1958, 694 ; N. P. ALLEN, B. E. HOPKINS et J. E. MCLENNAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **234**, 221.

⁽²⁶⁾ W. D. BIGGS, *Iron and Steel*, février 1958, **31**, n° 2, 57.

⁽²⁷⁾ J. R. LOW et R. G. FEUSTEL, *Acta Met.*, 1953, **1**, 183.

Le fer de zone fondue est écroui de 95 p. 100, découpé en éprouvettes de traction puis recuit sous vide à différentes températures et refroidi lentement.

Lorsque la température de recuit ne dépasse pas une certaine valeur t_c que nous avons appelée température critique de recuit, le fer de zone fondue refroidi lentement est ductile dans l'azote liquide. Cette température critique de recuit est située, pour le fer de zone fondue, entre 550° et 650° C. Quelle que soit la durée du recuit, au-dessous de la température t_c , la courbe de traction dans l'azote liquide a l'aspect *c* (fig. 21), c'est-à-dire qu'elle présente une zone de déformation élastique suivie d'une zone de déformation discontinue et d'une zone de déformation plastique continue. Après un recuit prolongé à une température supérieure à t_c , la courbe de traction est du type *a* : la rupture se produit sans déformation plastique apparente. Pour un recuit court, dont la durée maximale est fonction de la température, la courbe est du type *b* (fig. 22). On observe une zone de déformation élastique suivie d'une zone de déformation discontinue (²⁸).

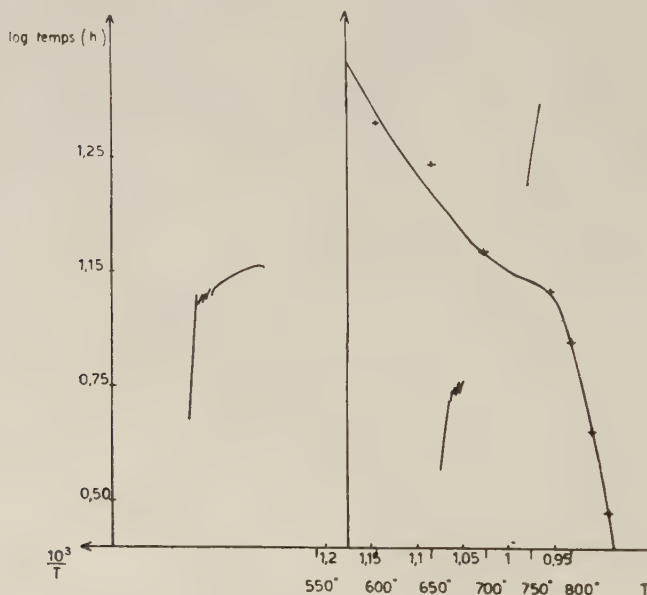


Fig. 22. — Domaines d'existence des trois types de courbes de traction en fonction de la température et de la durée de recuit.

(²⁸) S. BESNARD et J. TALBOT, *C. R.*, 1958, **247**, 1612 ; *Acta Met.*, 1959, **7**, 517.

II. — Les macles. Étude micrographique.

Les « dents de scie » de la courbe *b* peuvent être attribuées à l'allongement discontinu causé par l'apparition de macles. Leur formation s'accompagne de l'émission d'une onde sonore. Ces dents de scie peuvent également correspondre à des empilements de dislocations passant à travers les barrières qui les retenaient ⁽²⁹⁾. Un glissement dû à un échauffement localisé ou bien l'instabilité purement mécanique du réseau sous les tensions élevées appliquées à basse température, sont également des causes qui ont été envisagées ⁽³⁰⁾. Par des essais de traction interrompus et des examens micrographiques alternant avec des polissages électrolytiques, les dents de scie obtenues à 77° K, se sont révélées s'accompagner de glissements et de macles simultanées ⁽³¹⁾.

Les courbes du type *a* ne présentent pas de dents de scie, cependant, l'examen micrographique révèle l'existence de macles (fig. 23). Lorsque la courbe est du type *a* ou *b* les macles sont localisées dans certaines zones de l'échantillon et en particulier à la cassure et près des têtes. Lorsque la courbe est du type *c* les macles ne sont plus localisées mais réparties sur toute la longueur de l'éprouvette. La tension appliquée a donc été supérieure à celle qui est nécessaire à la formation des macles, alors que, dans le cas précédent elle est inférieure, les macles ne se forment que dans les régions où localement se produit une grande concentration de contrainte.

Les macles présentent un bord lisse et un bord dentelé. L'existence de ce dernier a été expliquée par la formation d'un glissement ⁽³²⁾.

III. — Étude par microscopie électronique des faciès de rupture.

L'étude par microscopie électronique des surfaces de rupture a été réalisée par la technique de la microfractographie. Rappelons que cette méthode consiste à vaporiser une mince couche de carbone, de préférence sous deux incidences distinctes, sur la surface de rupture. Une attaque dans une solution alcoolique de brome dissout la couche de fer sous-jacente et décolle la réplique de carbone que l'on examine ensuite au microscope électronique.

Dans le cas des courbes du type *a* ou *b*, la microfractographie présente un faciès de rivières caractéristique de la rupture fragile (fig. 24).

⁽²⁹⁾ ROSENBERG, *Metal. Rev.*, 1958, **3**, n° 12, 357.

⁽³⁰⁾ P. HAASEN, *Trans. A.I.M.E.*, 1958, 422.

⁽³¹⁾ R. L. SMITH et J. L. RUTHERFORD, *J. of Metals*, 1957, 857.

⁽³²⁾ D. HULL, *Acta Met.*, 1960, **8**, 11.

Dans le cas *c* on observe simultanément le faciès en rivières d'une rupture fragile et celui en cupules d'une rupture ductile (fig. 25). Cet aspect est tout à fait nouveau et n'a été obtenu qu'avec du fer de zone fondue. Signalons qu'au fond des cupules observées sur le métal de haute pureté, on n'observe jamais de précipité. Si l'on admet que ce sont les précipités visibles au fond des cupules sur les aciers qui sont les amorces de leur formation, on doit admettre ici, si le mécanisme est le même, que les 15 p. p. m. de carbone présents dans le fer et non dissous après refroidissement lent ⁽³³⁾ se trouvent à l'état de précipités si ténus qu'ils sont invisibles au microscope électronique à un grossissement de l'ordre de 15 000 (fig. 26).

IV. — Étude comparée de la fragilité sur des fers de différentes puretés.

La pureté du fer joue un rôle fondamental sur la valeur de la température critique de recuit. Pour le fer électrolytique, la température critique de recuit est voisine de 850° C. L'écart est donc considérable (200° C) entre les valeurs relatives à ce métal et au fer de zone fondue. En ce qui concerne l'Armco, nous ne pouvons mettre en évidence une température critique que si le métal a été purifié par un recuit de 6 jours dans l'hydrogène à 950° C. Ce traitement a éliminé la plus grande partie des impuretés métalloïdiques contenues dans le fer.

Notons que la température critique de recuit ainsi déterminée correspond au choix que nous avons fait de la température de l'essai de traction.

En effet, un échantillon recuit 24 heures sous hydrogène à 550° C, donc ductile dans l'azote liquide (— 196° C) a été tractionné dans l'hydrogène liquide (— 253° C). Il n'avait aucun allongement et la rupture était fragile.

Inversement, des échantillons fragiles à l'azote liquide, c'est-à-dire recuits 24 heures sous hydrogène à 700° C, ont été tractionnés à — 78° C, dans le mélange neige carbonique acétone. Ils se sont allongés avant rupture. D'autre part, la température n'étant pas suffisamment basse, on n'observait pas la formation de macles mécaniques.

La courbe temps de recuit-température, séparant les domaines d'existence des courbes de traction des types *a* et *b* est fonction de la pureté du fer, comme la température critique de recuit. Considérons un point de la courbe relative au fer de zone fondue par exemple 24 heures et 700° C. Ajoutons des traces de carbone au fer considéré : pour la même durée de 24 heures de recuit la température de transition devient

(33) B. MIGAUD, *Rev. Mét.*, mars 1960.

750° C. Si par recuit sous hydrogène, nous éliminons le carbone introduit, la température de transition redevient 700° C.

Le phénomène de fragilité est donc lié à la pureté du fer. La fragilité apparaît après des recuits à température d'autant plus basse que le fer est plus pur. Le carbone, s'il a un effet net sur le phénomène, n'est cependant pas une impureté spécifique car la teneur en carbone des fers électrolytique et de zone fondue est voisine, alors que l'écart de température critique de recuit est important. Les autres impuretés jouent donc également un rôle. Cependant, notons que le phénomène de fragilité ne peut pas être attribué à une précipitation ou à une migration d'atomes en solution solide, car il est parfaitement irréversible : il est impossible par quelque traitement thermique que ce soit, de rendre la ductilité à un métal fragilisé. Pour détruire l'effet de recuit au-dessus de la température critique de recuit, il faut écrouir fortement les échantillons et recuire au-dessous de la température critique de recuit.

V. — Influence des défauts sur le phénomène de fragilité.

Le phénomène de fragilité apparaissant à partir d'une température de recuit bien définie, on pouvait penser qu'il était en relation avec une ségrégation d'impuretés par exemple aux joints des grains. Cependant, le fer de zone fondue contient très peu d'impuretés et, surtout, le phénomène observé est irréversible. On pouvait donc également envisager une élimination, du moins partielle, de défauts au cours du recuit, bien que les mesures de résistivité à basse température et de frottement interne faites à partir du métal écroui, en fonction de la température du recuit isochrone, n'aient montré aucune variation discontinue au passage de la température critique. Si cette hypothèse est exacte, il doit être possible de rendre sa plasticité au fer fragile en créant des défauts dans le métal recuit au-dessus de la température critique. Nous avons utilisé plusieurs méthodes :

1° *Par allongement.* — Après recuit de fragilisation à 700° C, nous avons donné un léger écrouissage par allongement à température ordinaire à des éprouvettes de traction. Sur l'une d'elles, l'allongement a été de 5 p. 100, sur d'autres, de 3, 2, 1 p. 100, la traction de la dernière a été effectuée juste au-delà de la discontinuité à la limite élastique.

On observe que, dans tous les cas, les éprouvettes restent fragiles par traction dans l'azote liquide.

2° *Par laminage.* — Après recuit de fragilisation à 700° C, nous avons donné des écrouissages variables par laminage. Cette méthode n'a pas permis non plus de redonner au fer sa plasticité.

3° *Par pliage*. — Nous avons tenté de donner un écrouissage par pliage qui crée un excès de dislocations de même signe. La fragilité est demeurée.

4° *Par traitement thermique*. — Nous avons trempé à l'eau des échantillons recuits au-dessus et au-dessous de *tc*. Dans tous les cas, la rupture dans l'azote liquide des éprouvettes ainsi trempées a lieu sans aucun allongement. La trempe provoque donc une fragilité.

Cependant ce phénomène est différent de la fragilité étudiée ici. En effet, si la température à partir de laquelle on a trempé est inférieure à *tc* et si la trempe est suivie d'un recuit à basse température ou même d'un simple vieillissement à 55° C pendant 24 heures, le fer retrouve sa ductilité dans l'azote liquide. Le phénomène observé dans ce cas étant réversible est donc différent de celui que nous avons mis en évidence.

Il ne nous a donc pas été possible de redonner sa plasticité à un fer fragilisé autrement que par un fort écrouissage suivi d'un recuit à basse température.

Dans un même ordre d'idées, nous nous sommes demandé si les phénomènes observés n'étaient pas en relation avec une texture particulière du métal écroui ; des essais ont été effectués sur des éprouvettes préparées par laminages croisés à partir de 10,5 ou 1 mm jusqu'à 0,2 mm suivis d'un recuit de 24 heures à 850° C sous courant d'hydrogène. Dans tous les cas la rupture a lieu sans allongement.

Cependant, l'hypothèse que nous avons faite du rôle des défauts sur l'apparition de la fragilité est étayée par l'expérience que nous avons décrite dans le chapitre premier : nous avons étudié par chargement en hydrogène cathodique l'état structural des fers fragile et non fragile à la température de l'azote liquide.

Il est remarquable de constater que pour un écart de 50° C dans la température de recuit, l'aspect du fer chargé en hydrogène est totalement modifié. Le fer recuit à la température la plus basse est couvert de soufflures après chargement cathodique, alors que celui qui a été recuit à une température légèrement plus élevée n'en présente que très peu.

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, le fait que le fer de zone fondue, recuit à 550° C se charge en hydrogène cathodique alors que s'il est recuit à une température supérieure il n'absorbe pas d'hydrogène, est en relation directe avec l'élimination des défauts au cours de recuit. En rapprochant ce résultat de celui obtenu par l'étude des propriétés mécaniques à basse température, on est conduit à admettre le rôle des défauts dans le phénomène de fragilité observé. Tant que des défauts sont présents, des sources de Frank Read sont créées et le métal peut se déformer plastiquement. Quand ils sont éliminés par le recuit, le métal se rompt suivant ses plans de clivage.

Le fer de zone fondue a donc permis de mettre en évidence un phénomène nouveau, une fragilité à basse température directement liée aux conditions de recuit du métal ⁽³⁴⁾.

CONCLUSIONS

1° Le rôle des défauts du fer dans l'absorption des protons a été mis en évidence de différentes manières :

a) *Par comparaison de l'aptitude au chargement cathodique d'échantillons de fer de différentes puretés.* — C'est le fer purifié par zone fondue, c'est-à-dire le plus pur tant chimiquement que physiquement, qui absorbe le moins d'hydrogène, puis le fer électrolytique et enfin le fer Armco. Quand la pureté augmente la quantité d'hydrogène absorbé diminue. Or nous avons pu montrer que dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré le fer de zone fondue ne contenait que des quantités négligeables de défauts mono- et tridimensionnels. Ce sont donc les dislocations qui favorisent la pénétration de l'hydrogène dans le fer ;

b) *Par étude d'échantillons d'un même métal présentant des états structuraux différents.* — Ainsi, la polygonisation apporte un perfectionnement à l'état recuit du fer. Les dislocations, initialement réparties de manière quelconque au sein des cristaux, se trouvent à la suite du traitement de polygonisation rassemblées en parois limitant des sous-blocs physiquement plus parfaits que le métal de départ puisqu'ils ne contiennent plus qu'un petit nombre de dislocations isolées. Comme on pouvait le supposer, la quantité d'hydrogène absorbé par le métal polygonisé est inférieure à celle qui est absorbée par le même métal non polygonisé ;

c) *Par étude des propriétés mécaniques.* — La courbe de traction d'éprouvettes de fer même très pur, présente un léger décrochement à la limite élastique. La théorie de Cottrell interprète ce phénomène par un blocage des dislocations par certains atomes d'impuretés. Dès l'introduction d'une faible quantité d'hydrogène dans le fer la discontinuité à la limite élastique disparaît montrant une interaction de l'hydrogène avec les dislocations. En effet, les protons qui remplacent les atomes d'impuretés qui bloquaient les dislocations ont une mobilité suffisamment grande, à la température ordinaire, pour suivre les dislocations dans leur mouvement ; il en résulte que les courbes de traction ne présentent plus de discontinuité à la limite élastique.

(34) S. BESNARD, *Colloque des métaux purs*, 1959. Publ. C.N.R.S., 1960.

2° Les éléments susceptibles d'accroître les effets de l'hydrogène sur les propriétés du fer ont une action directe sur le métal. Ainsi, le soufre pénètre effectivement dans le fer à une profondeur d'une centaine de microns en 1/2 heure de chargement à -150°C . Ces éléments se localisent aux joints des grains où ils forment des précipités qui peuvent avoir un micron de largeur et quelques dizaines de microns de longueur. Cette précipitation est visible par micrographie et l'utilisation d'isotopes radioactifs permet, par autoradiographie, de confirmer l'existence de ce précipité intergranulaire. Il est important de noter que ces additions au bain de chargement sont pratiquement sans effet sur le comportement du fer de zone fondue.

3° L'existence d'une précipitation intergranulaire dans le métal chargé en présence d'un de ces éléments donne au métal des propriétés mécaniques nouvelles. D'une part, la rupture est intergranulaire, d'autre part, le simple étuvage, qui élimine l'hydrogène introduit, ne suffit pas pour redonner au fer ses caractéristiques de départ, comme c'est le cas après un chargement en hydrogène sans addition. Pour que le fer recouvre ses propriétés initiales, il est nécessaire de recuire l'échantillon sous courant d'hydrogène à une température convenable de manière à éliminer le soufre par exemple sous forme d'hydrogène sulfuré.

4° On peut considérer comme favorisant l'action de l'hydrogène tous les éléments susceptibles de former des hydrures. Il en est ainsi du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine et du phosphore, à condition toutefois qu'ils ne soient pas engagés dans un anion très stable comme c'est le cas pour le soufre dans l'anion oxygéné SO_4^{2-} , qui ne peut être détruit pour former S^{2-} ou HS^- .

5° Un phénomène nouveau de fragilité à basse température a été mis en évidence sur le fer de zone fondue.

La température de recuit des éprouvettes conditionne le mode de rupture. Celle-ci est ductile si le fer a été recuit au-dessous d'une certaine température, que nous avons appelée température critique de recuit. Si le recuit est effectué au-dessus de cette température, la rupture dans l'azote liquide se produit sans qu'un allongement soit visible sur la courbe de traction et la microfractographie montre des rivières caractéristiques du clivage.

La pureté du métal a une grande influence sur la valeur de cette température critique de recuit. Elle est située entre 500°C et 600°C pour le fer de zone fondue. Pour le fer électrolytique elle est de l'ordre de 850°C . Dans le cas du fer Armco, on ne peut la mettre en évidence que

si le métal a été recuit longuement dans l'hydrogène à température élevée, donc après élimination de la majeure partie des impuretés métalloïdiques.

Tant qu'un nombre suffisant de défauts efficaces à basse température existe dans le métal, celui-ci peut se déformer plastiquement. Quand, par recuit, ce nombre a été amené au-dessous d'un certain seuil, le métal se rompt suivant ses plans de clivages.

(Laboratoire de Chimie Métallurgique.
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Intérêt des whiskers
pour notre connaissance de la structure des corps solides.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 janvier 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

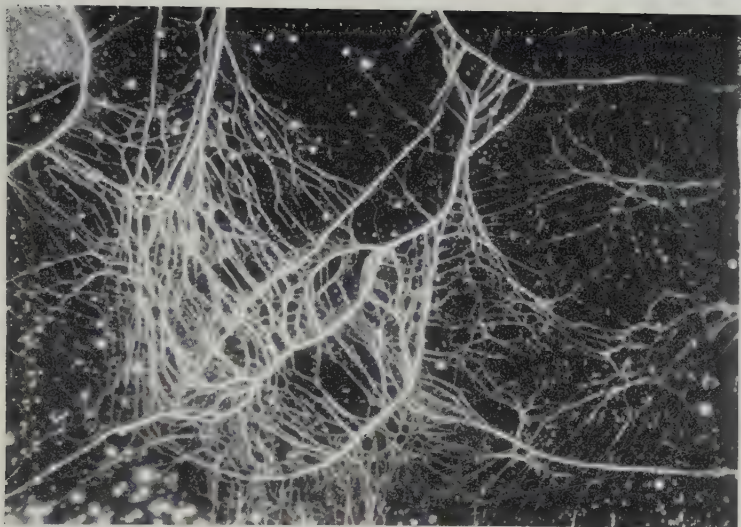


Fig. 3. — $\times 265$. Fer de zone fondue polygonisé par passage du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

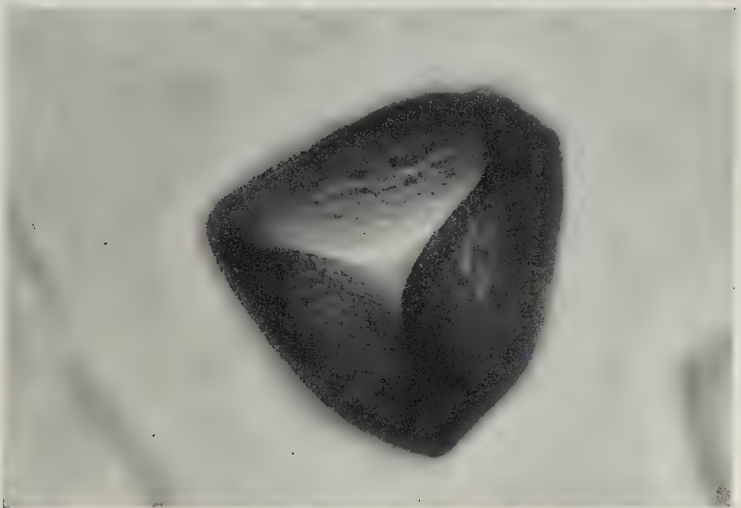


Fig. 4. — $\times 510$. Soufflure observée sur un échantillon de fer électrolytique chargé en hydrogène. On remarque le contour pseudo-géométrique de cette soufflure.

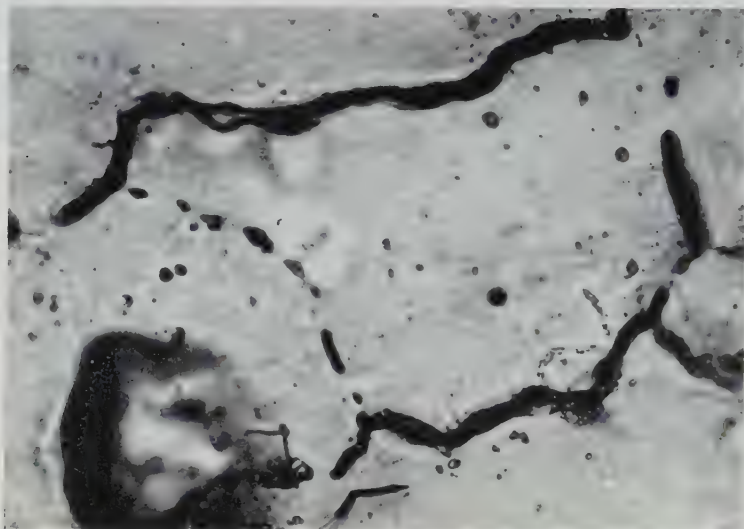


Fig. 8. — $\times 600$. Fer électrolytique chargé en hydrogène en présence de sulfure de sodium. On note la présence d'une soufflure et l'aspect caractéristique des joints de grains.

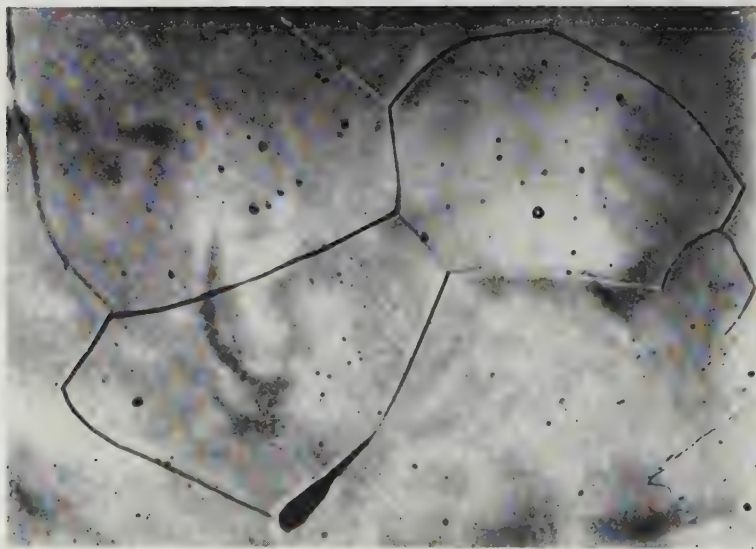


Fig. 9. — $\times 490$. Fer de zone fondue chargé en hydrogène en présence de sulfure de sodium et poli électrolytiquement. On note la différence avec la figure 8 relative à un fer électrolytique donc de pureté inférieure à celle du fer de zone fondue.

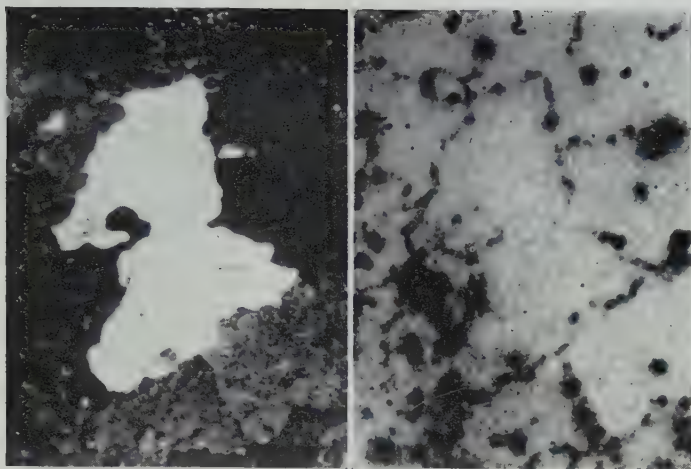


Fig. 11. — $\times 11$. Échantillon de fer chargé en hydrogène cathodique en présence de sulfure de sodium marqué au soufre.

A gauche : aspect micrographique.

A droite : autoradiographie effectuée sur la même plage.

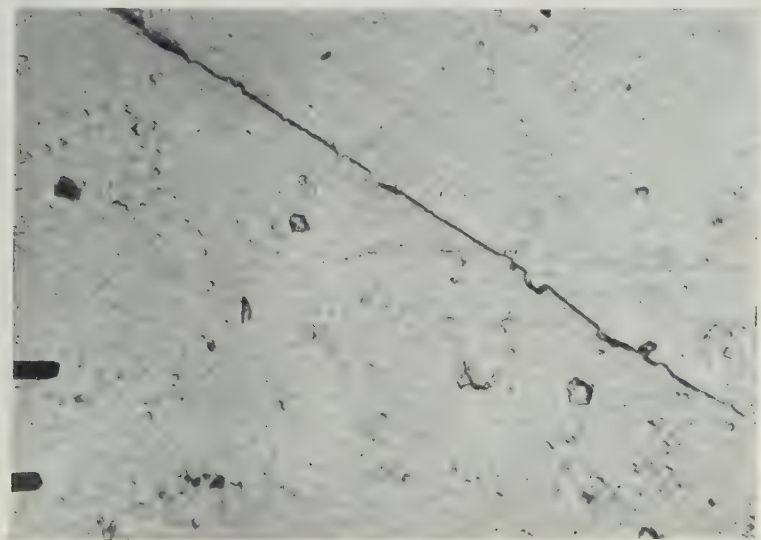


Fig. 12. — $\times 20\,000$. Joint de grains de fer électrolytique chargé en présence de sulfure de sodium. L'échantillon n'a pas été poli après chargement.



Fig. 13. — $\times 10\,000$. Précipitation aux joints de grains de fer électrolytique chargé en présence de sulfure de sodium et poli électrolytiquement de manière à dissoudre 5 microns environ de fer.

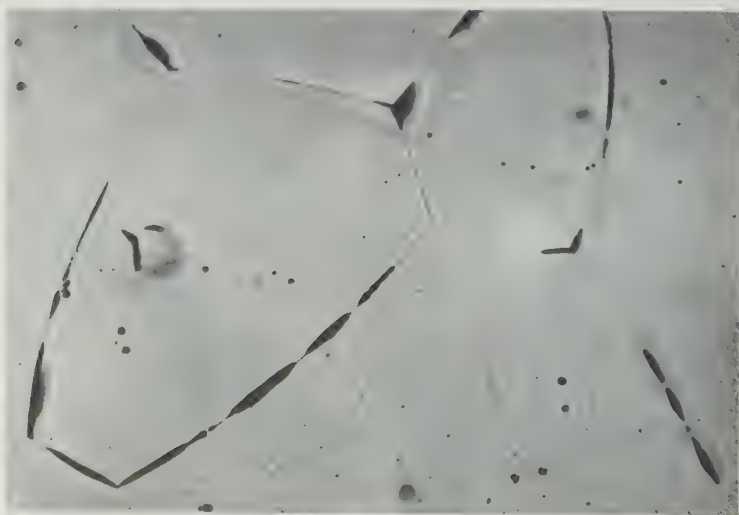


Fig. 14. — $\times 275$. Aspect caractéristique d'un échantillon de fer électrolytique après chargement en présence d'antimoine.

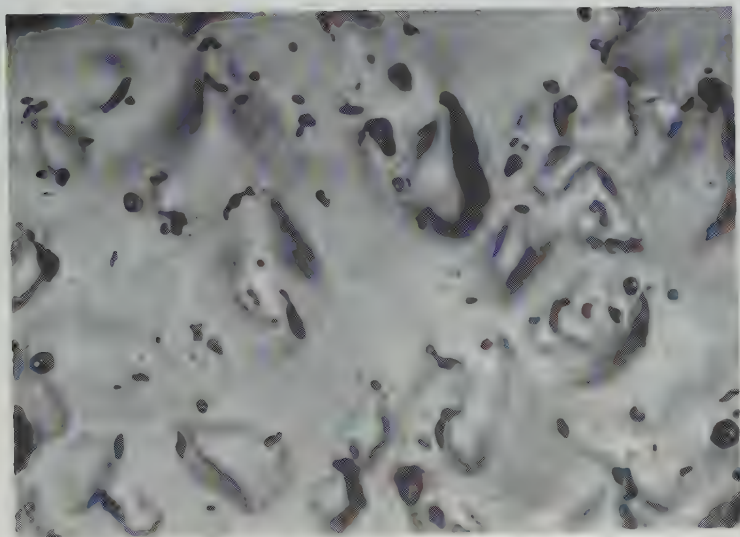


Fig. 16. — $\times 150$. Gros cristal de fer Armco chargé en hydrogène en présence d'arsenic et poli électrolytiquement. On note l'existence d'une précipitation dans le volume du cristal.

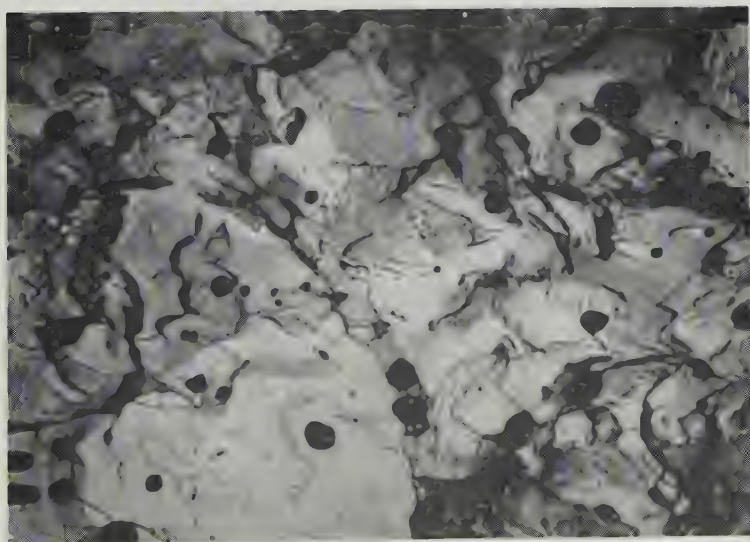


Fig. 17. — $\times 4\,000$. Microfractographie d'un échantillon de fer chargé en présence d'arsenic. On observe sur la réplique de carbone la présence de nombreux précipités.

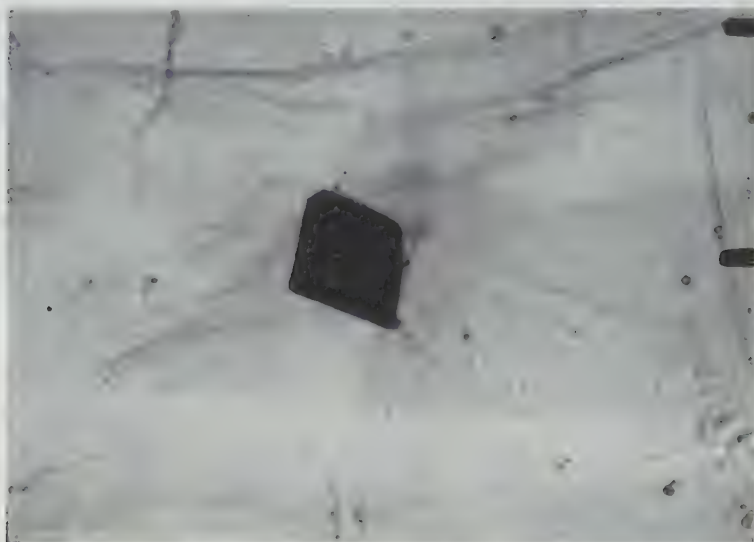


Fig. 18 — $\times 1000$. Précipité de forme géométrique extrait d'une réplique.

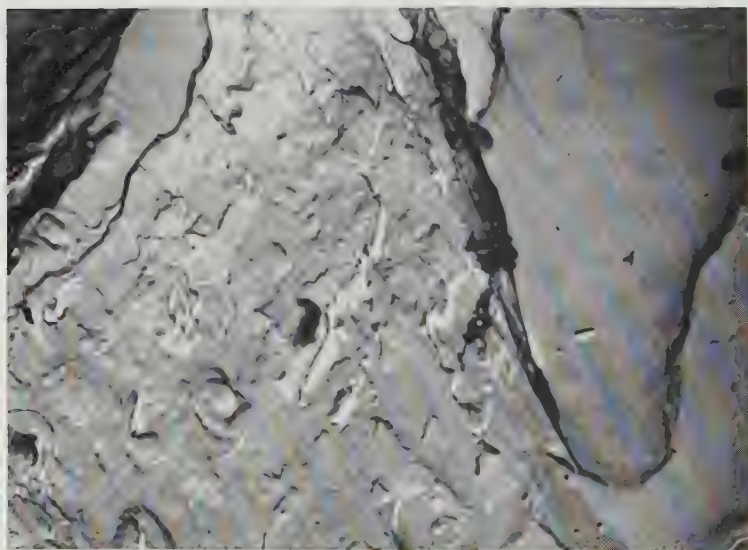


Fig. 19 — $\times 5000$. Microfractographie effectuée sur un échantillon de fer chargé en hydrogène en présence de soufre. Les précipités ont été détruits par le brome. On ne voit que la trace de leur emplacement sur la réplique.

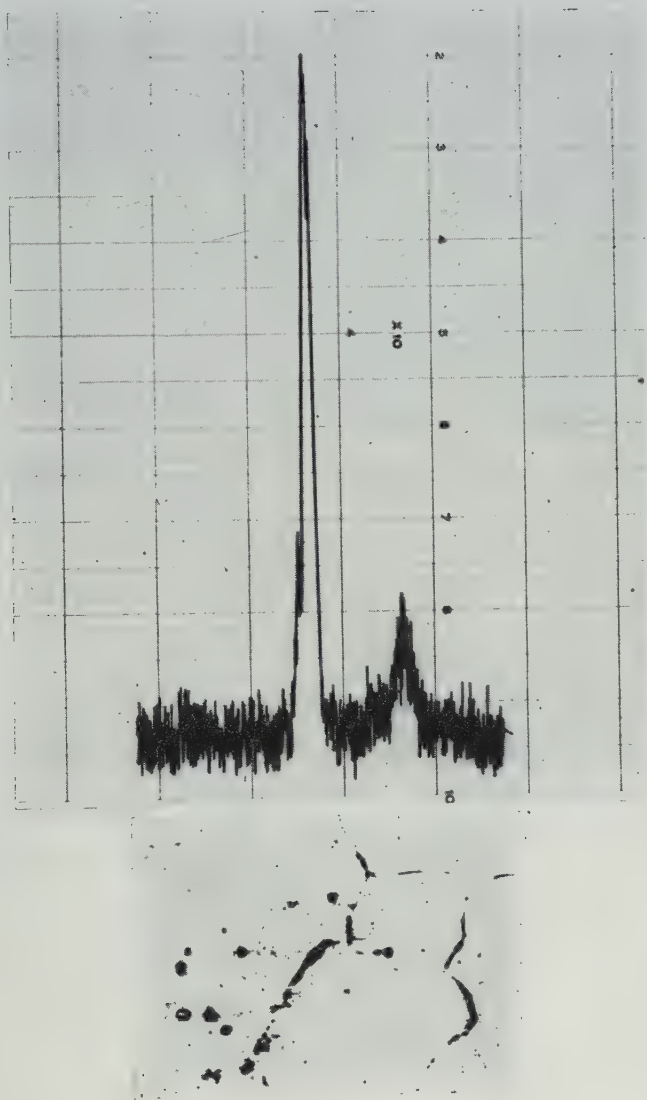


Fig. 20.

En bas : $\times 400$. Micrographie de l'échantillon de fer chargé en hydrogène en présence d'arsenic et examiné à la microsonde de Castaing. On repère le déplacement du pinceau d'électrons par la tache de contamination.

En haut : Enregistrement correspondant de l'intensité du rayonnement émis. On note un pic pour 10^7 correspondant à la raie K α de l'arsenic.

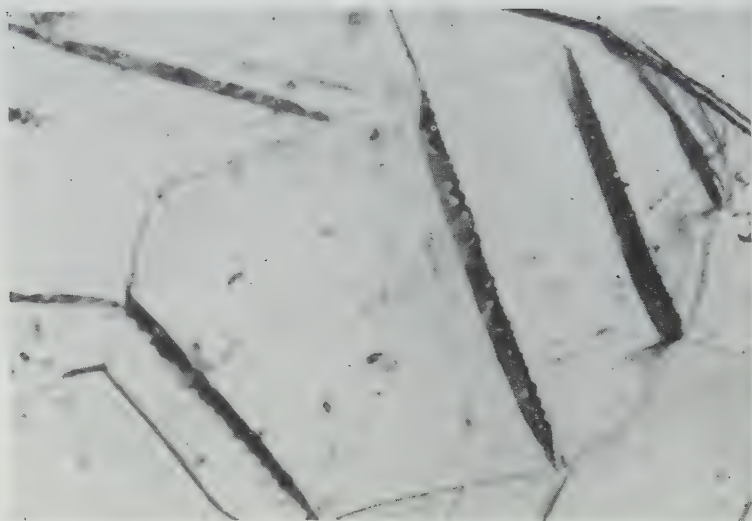


Fig. 23. — $\times 260$. Fer électrolytique fondu sous hydrogène.
Macles obtenues par traction dans l'azote liquide.



Fig. 24. — $\times 5\,000$. Microfractographie électronique de fer de zone fondue
présentant une rupture fragile. On note la présence de rivières.

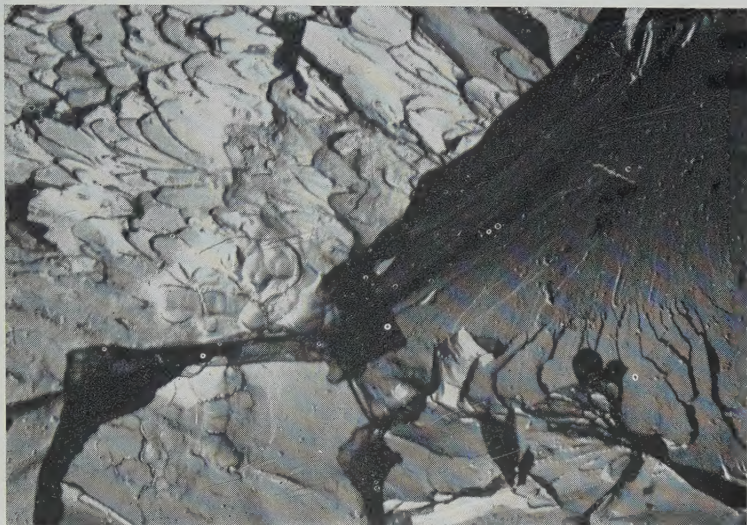


Fig. 25. — $\times 5\ 000$. Fer de zone fondue recuit à température inférieure à la température critique de recuit. Microfractographie électronique montrant le double aspect de rivières et de cupules.

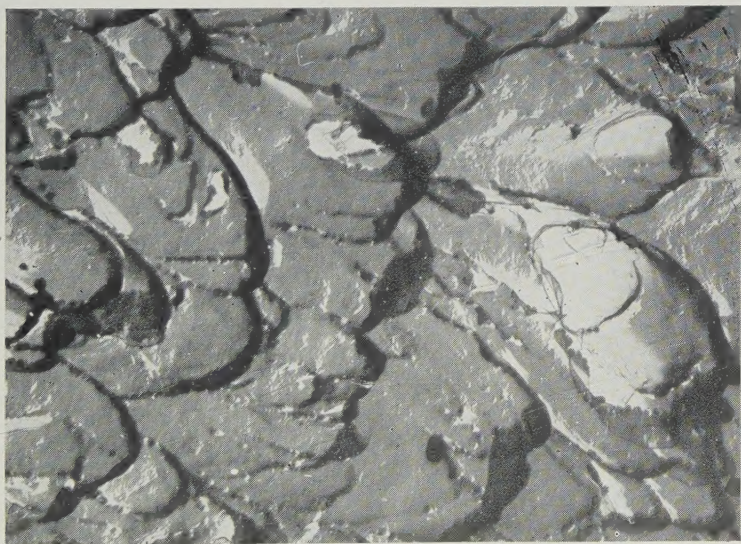


Fig. 26. — $\times 15\ 000$. Fer de zone fondue recuit à température inférieure à la température critique de recuit. Microfractographie montrant les cupules caractéristiques de la rupture ductile.

